Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Кремнева Анна Михайловна

Взаимосвязь строения и активности нанокомпозитных катализаторов на основе оксидов железа, меди и алюминия в реакции окисления СО

02.00.04 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель кандидат физико-математических наук Каичев Василий Васильевич

Новосибирск - 2020

Введение5
Глава 1. Литературный обзор10
1.1 Окисление СО на катализаторах на основе благородных (платиновых)
металлов10
1.2 Катализаторы окисления СО на основе оксидов железа и других 3 <i>d</i> -
металлов
1.3 Нанокомпозиты на основе CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ для окисления CO20
1.4 Механизм окисления СО на CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторах21
Глава 2. Физические основы методов исследования катализаторов
2.1 Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ
2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
2.3 Спектроскопия рентгеновского поглощения
2.3.1 Физические основы метода спектроскопии рентгеновского поглощения
2.3.2 EXAFS спектроскопия
2.4 Просвечивающая электронная микроскопия
2.5 Мессбауэровская спектроскопия46
2.6 Инфракрасная спектроскопия47
2.7 Метод дифференцирующего растворения
2.8 Температурно-программируемое восстановление СО
2.9 Низкотемпературная адсорбция азота
Глава 3. Экспериментальная часть
3.1 Приготовление наноком позитных катализаторов
3.2 Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ
3.3 Методика измерения и обработки спектров РФЭС

Оглавление

3.4 Спектроскопия рентгеновского поглощения
3.4.1 Методика измерения рентгеновских спектров поглощения
3.4.2 Извлечение структурной информации из EXAFS спектров
3.5 Просвечивающая электронная микроскопия
3.6 Мёссбауэровская спектроскопия
3.7 Инфракрасная спектроскопия
3.8 Метод дифференцирующего растворения
3.9 Температурно-программируемое восстановление СО
3.10 Низкотем пературная адсорбция азота65
3.11 Тестирование катализаторов в каталитических установках
3.11.1 Окисление СО в проточной установке
3.11.2 Окисление СО в проточно-циркуляционной установке
Глава 4. Результаты и обсуждение69
4.1. Катализаторы на основе оксидов Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
4.1.1 Каталитические свойства Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов
4.1.2 Структура и химический состав Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов72
4.2. Катализаторы на основе оксидов CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
4.2.1 Каталитические свойства CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов
4.2.2 Структура и химический состав CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов91
4.3. Исследование локальной структуры и химического состава
наноком позитных катализаторов в реакции окисления СО
4.3.1. Исследование катализатора $Fe_{82}Al_{18}$ в реакции окисления СО методом
XANES в режиме <i>in situ</i>
4.3.2 Исследование катализатора Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇ методом РФЭС в реакции

окисления СО в режиме in situ106

4.3.3.	Исследование	катализатора	$\mathrm{Cu}_{5}\mathrm{Fe}_{78}\mathrm{Al}_{17}$	в ре	акции	окисления	CO
методами Х	ANES и EXAFS	в режиме in sit	^t u	•••••	•••••		111
4.4. Me	ханизм окислен	ия СО на нане	Экомпозитных	окси	дных С	CuO-Fe ₂ O ₃ -A	l_2O_3
катализато рах				•••••	•••••		119
Выводы				•••••			122
Список со	кращений			•••••	•••••		124
Публикац	ии по теме диссе	ертации		•••••	•••••		125
Список ли	птературы				•••••		126
Благодарн	ости			•••••	•••••		144

Введение

Окисление СО является одной из самых изучаемых реакций в области гетерогенного катализа. Каталитическое окисление СО имеет большое практическое значение, поскольку монооксид углерода входит в технологические процессы большинства химических производств, являясь при этом очень токсичным веществом. В примера промышленного применения окисления CO можно качестве привести твердое небольшие электростанции, использующие топливо. Традиционно на электростанциях используется сжигание твердого топлива в пламени. Данный процесс сопровождается экологически вредными выбросами в окружающую среду различных веществ (сажа, СО, оксиды азота и т.д.). С целью уменьшения вредных выбросов в атмосферу, в том числе СО, в последние годы наблюдается устойчивая тенденция И внедрения каталитических технологий сжигания топлива, развития как для производства тепловой энергии, так и для утилизации различных промышленных отходов [1-5]. По сравнению с традиционными методами сжигания, использующими обычное пламенное горение, метод сжигания с использованием катализаторов имеет важных преимуществ. Катализаторы позволяют уменьшить температуру несколько горения с 1200-1600 до 350-750 °C и тем самым существенно снизить выбросы в атмосферу оксидов азота, образующихся при высоких температурах вследствие [1.5.6]. При окисления азота воздуха использовании катализаторов заметно увеличивается эффективность горения, что позволяет использовать низкокалорийное топливо (торф, бурый уголь, древесные отходы и т.п.). Наиболее перспективной технологией производства тепла считается сжигание твердого топлива в реакторе с кипящим слоем катализатора, которая была разработана в Институте катализа СО РАН [1,2,4].

Для процессов окисления в кипящем слое катализатора традиционно применяют алюмо-медно-хромовые оксидные катализаторы [7]. Однако их использование приводит к выбросам токсичных хромсодержащих соединений. Нанокомпозитные катализаторы с активным компонентом на основе оксидов железа и меди рассматриваются, как наиболее перспективная замена алюмо-медно-хромовых оксидных катализаторов, поскольку не содержат в своем составе дорогих и токсичных компонентов, что делает их привлекательными с точки зрения производства и экологии. Более того, медножелезо-алюминиевые оксидные катализаторы демонстрируют высокую активность в окислении СО, который является основным продуктом газификации твердых топлив [8]. Термическое разложение солей нитратов обеспечивает синтез катализаторов с высоким содержанием Fe₂O₃ (50-90%) с высокой удельной поверхностью. Благодаря наличию в своем составе Al₂O₃ нанокомпозиты обладают высокой механической прочностью и стойкостью к истиранию, что позволяет увеличивать срок службы катализатора и использовать их в установках с кипящим слоем катализатора. Изменение соотношения компонент катализатора может приводить к изменениям локальной структуры атомов активного компонента, что в свою очередь может влиять на активность катализатора. В проведено исследование каталитических данной работе свойств, структуры И химического строения нанокомпозитов $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3, а также природы их каталитического действия в реакции окисления СО.

Цель работы: Изучение изменения структуры и химического состава композитов на основе CuO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в условиях реакции окисления CO, определение природы их каталитического действия и механизма окисления CO.

Задачи:

1) Определение строения и химического состава Fe_2O_3 - Al_2O_3 и CuO- Fe_2O_3 - Al_2O_3 композитных катализаторов.

2) Исследование локальной структуры и химического состава CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ композитных катализаторов в потоке CO и смесей CO и O₂ в широком диапазоне температур (30-600 °C) методами РФЭС, XANES и EXAFS в режиме *in situ*.

3) Проведение сравнительного анализа химического состава и структуры нанокомпозитных Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторов, прокаленных при различных температурах, и определение влияния структурных особенностей катализаторов на их активность в реакции окисления CO.

4) Установление взаимосвязи между строением нанокомпозитных оксидных систем $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3 и их каталитической активностью в реакции окисления CO.

Объекты исследования:

В данной работе исследовались нанокомпозитные катализаторы на основе оксидов CuO, Fe₂O₃ и Al₂O₃, которые были любезно предоставлены сотрудниками

Лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья (Институт катализа СО РАН). Катализаторы были приготовлены сплавлением солей соответствующих нитратов. Помимо исследования катализаторов в работе проводился сравнительный анализ процесса восстановления в реакционных условиях оксидов меди и железа: CuO, Fe₂O₃, CuFe₂O₄ и CuAl₂O₄.

Научная новизна

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые была получена информация о локальной структуре и химическом состоянии активных компонентов в $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ нанокомпозитных катализаторах, полученных путем сплавления соответствующих нитратов, с применением современных физико-химических методов в режиме *in situ*, т. е. непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления CO.

2. Установлена взаимосвязь между химическим составом и структурой нанокомпозитных Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при различных температурах, и их активностью в реакции окисления CO.

Практическая значимость работы

В ходе работы был установлен фазовый состав катализаторов на основе оксидов железа, меди и алюминия, не содержащих в своем составе токсичных элементов. Установлены основные взаимосвязи между химическим состоянием и каталитической активностью медь-железосодержащих катализаторов. Полученные данные могут эффективных безопасных применяться ДЛЯ создания новых И экологически катализаторов окисления СО и сжигания твердых топлив в кипящем слое.

Методы исследования, применявшиеся в данной работе

Свежеприготовленные катализаторы изучались различными методами, в том дифракции, температурно-программируемого числе рентгеновской методами восстановления, дифференцирующего растворения, ПЭМ, РФЭС, XANES, EXAFS, ИКспектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и Мёсбауэровской спектроскопии. Кроме того, были проведены in situ исследования нанокомпозитов методами РФЭС, XANES и EXAFS. Полученные данные сравнивались с результатами каталитических испытаний, что позволило определить природу каталитического лействия нанокомпозитов и механизм окисления СО.

Положения, выносимые на защиту

- Данные о структуре и химическом составе Fe₂O₃-Al₂O₃ и CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ композитных катализаторов, результаты исследования структурных особенностей, влияющих на их каталитические свойства.
- Результаты исследования взаимосвязи химического состава Fe₂O₃-Al₂O₃ композитных катализаторов, полученных при различных температурах обработки, и их каталитической активности.
- Результаты исследования локальной структуры и химического состава Fe₂O₃-Al₂O₃ и CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ композитных катализаторов при протекании реакции окисления CO, на основании которых предложен механизм окисления CO.

Личный вклад автора

Автор принимала участие в постановке задач, решаемых в рамках данной диссертации, сформулировала результаты, выводы и основные научные положения. Лично автором были проведены исследования локальной структуры и химического состояния катализаторов методами спектроскопии рентгеновского поглощения на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского комплекса синхротроннонейтронных исследований (г. Москва, Россия) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS в ИК СО РАН (г. Новосибирск, Россия) и на фотоэлектронном спектрометре для *in situ* исследований в Карловом университете (г. Прага, Чехия). Автором была проведена обработка и интерпретация спектров рентгеновского поглощения, а также обработка и анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, описанных В данной работе, обеспечивается применением современного экспериментального оборудования и физико-химических методов исследования каталитических систем, согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные

материалы-2018» (21-27 мая 2018, Санкт-Петербург); конференция-семинар молодых ученых «Современные физические методы для междисциплинарных исследований» (30 января - 4 февраля 2019, Новосибирск); международная школа-конференция «RACIRI августа 2019, Светлогорск); международная конференция Summer school» (4-11 «Mechanisms of Catalytic Reactions» (7-11 октября 2019, Сочи); Всероссийская научная исследования, школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: молодёжная инновации, технологии» (18-20 мая 2020, Омск) и Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (1-4 сентября 2020, Новосибирск).

Публикации

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6-ти всероссийских и международных конференциях, и были опубликованы в 4-х статьях рецензируемых научных журналов.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах, содержит 44 рисунка, 12 таблиц и 188 библиографических ссылок на литературные источники.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Окисление СО на катализаторах на основе благородных (платиновых) металлов

Каталитическое окисление СО является наиболее изученной и, тем не менее, до сих пор активно изучаемой реакцией. В конце 20 века окисление СО активно изучалось на металлических катализаторах [9-11]. Особое внимание уделялось изучению окисления СО на поверхности платины и палладия из-за их высокой активности в окислении СО [12-16].

Первоначально считалось, что в условиях реакции платина и палладий находятся в металлическом состоянии, поскольку увеличение каталитической активности хорошо согласуется с температурой восстановления оксидов Pd и Pt [17]. В этом случае окисление CO на катализаторах на основе благородных металлов протекает по механизму Ленгмюра – Хиншелвуда между хемосорбированными молекулами CO и диссоциативно хемосорбированными атомами O. Реакция характеризуется высокими значениями кажущейся энергии активации (E_a) [18]. В условиях протекания реакции кислород на Pt и Pd адсорбируется при низких давлениях диссоциативно и необратимо. Оксид углерода адсорбируется без диссоциации. Выше 200 °C реакция заключается во взаимодействии молекул CO из газовой фазы с кислородом, адсорбированным на поверхности в атомарной форме.

Считается, что металлы платиновой группы являются наиболее эффективными катализаторами из-за их способности диссоциативно адсорбировать молекулярный кислород при низкой температуре и прочно связываться как с атомарным кислородом, так и с СО. Однако исследование взаимодействия хемосорбирования оксида углерода с кислородом газовой фазы показало, что при полном заполнении поверхности платины адсорбированным монооксидом углерода реакция не идет [19,20]. Дело в том, что максимальная скорость реакции ожидается, при условии равенства покрытий θ_{CO} и θ_{O} . Совместная адсорбция обоих реагентов может привести к смешанным фазам или к изолированным островкам с реакцией, происходящей на границе раздела между ними. Для оптимальной реакционной способности по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда оба реагента должны присутствовать на поверхности в равной степени. Однако для

диссоциативной адсорбции О2 требуется большая площадь поверхности, в то время как для адсорбции СО требуется только один свободный участок (адсорбционное место) [21]. Поэтому в смесях СО и О2 существует конкурентная адсорбция. Адсорбция СО может привести к плотному покрытию СО, что значительно снижает скорость адсорбции O₂. СО сильно адсорбируется на Pt и Pd, что приводит к отсутствию активного кислорода, который необходим для низкотемпературного окисления СО, что в свою очередь приводит к очень низкой активности в реакции окисления СО. Поэтому палладий И платина являются активными катализаторами только для низких концентраций СО, и обычно используются при повышенных температурах [22]. Повышение температуры приводит к увеличению скорости десорбции СО и образованию незанятых участков. Эти участки могут быть заполнены молекулой СО или О2, у которой появляется место для диссоциации. В последнем случае отдельные атомы О вступают в реакцию с соседними молекулами СО и оставляют ещё большую долю поверхности доступной для адсорбции СО или O2. Если температура достаточно высока, а в газовой смеси избыток О2, освобожденная область будет заполняться в основном кислородом, так что реакция будет продолжаться до тех пор, пока весь СО на поверхности не прореагирует. Но адсорбированный кислород не может блокировать адсорбцию СО, и, следовательно, такая поверхность обладает высокой каталитической активностью.

Позднее было показано, что другие металлы (Ag, Ni и Au) также способны окислять СО с высокой скоростью в области умеренных температур [23-25]. После высокой каталитической активности нанесенных Аи-катализаторов открытия низкотемпературного окисления CO [26] были более обширные проведены исследования реакции [27]. Считается, что для окисления СО нанесенные Аикатализаторы более активны при более низких температурах, чем катализаторы на основе Pt и Pd. Селективное связывание золота с СО и слабое связывание с другими реагентами обуславливает его высокую активность, которая может обеспечивать достаточную концентрацию СО на поверхностях, тем самым снижая энергию активации, позволяя реакции протекать при комнатной температуре.

В настоящее время только отсутствие недорогих высокоэффективных катализаторов ограничивает развитие технологии каталитического сжигания в кипящем

слое катализатора. Хотя известно, что нанесенные катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Au и Rh) наиболее активны в реакциях полного окисления CO [28-31], для данного процесса не целесообразно использовать катализаторы на основе благородных металлов из-за их высокой стоимости [31]. Катализаторы могут истираться в процессах сгорания в кипящем слое, что неизбежно приводит к необратимой потере дорогостоящих благородных металлов [1]. Кроме того, эти катализаторы могут быть дезактивированы спеканием или отравлением. Рост цен, а также уменьшение запасов благородных металлов делает необходимым разработку более дешевых катализаторов, в состав которых входят более легкодоступные материалы, обеспечивающие достаточно высокую каталитическую активность.

1.2 Катализаторы окисления СО на основе оксидов железа и других 3*d*металлов

Оксиды переходных металлов, которые также обладают высокой активностью в реакции полного окисления, могут являться хорошей альтернативой благородным металлам [32]. Оксиды использовать качестве носителей можно В для высокодисперсных наночастиц активного металла или непосредственно в качестве катализаторов. Считается, что реакции окисления на оксидных катализаторах при повышенных температурах чаще всего протекают по механизму Марса-ван Кревелена [33]. Этот механизм включает в себя два этапа с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Первый этап состоит из окисления реагента кислородом решетки катализатора, что создает на поверхности кислородную вакансию. Второй этап заключается в «восстановлении» катализатора в результате взаимодействия газофазным О2 – катализатора с молекулярный кислород взаимодействует С поверхностью, диссоциирует и, в конечном итоге заполняет вакансии, созданные в процессе окисления СО. Таким образом, восстанавливается исходная стехиометрия и состав катализатора, замыкая каталигический цикл.

Высокая каталитическая активность соединений переходных *d*-металлов обусловлена сравнительно небольшой энергией, требуемой для изменения валентности, что облегчает электронные переходы при взаимодействии с реагентами. Разрыв связи в молекулярном кислороде облегчается переходом электронов от катализатора к

кислороду, что приводит к изменению степени окисления металла в оксиде. Большая гибкость оксидных поверхностей проистекает из присутствия на поверхности кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда [34]. Оксиды металлов намного дешевле, что позволяет использовать более высокую загрузку катализатора. Оксиды кобальта, церия, марганца, железа и меди являются одними из наиболее изученных образцов для каталитического окисления СО [35].

Некоторые оксиды, особенно оксиды кобальта и меди, обладают высокой активностью в реакции окисления СО. В одних из первых работ сообщалось о высокой реакционной активности Cu₂O в реакции окислении CO при комнатной температуре [36-38]. Исследование реакции окисления СО на тонких пленках Cu⁰, Cu₂O и CuO в диапазоне температур 200 - 350 °C показало, что металлическая медь является более активной, чем оксиды меди [39]. Энергии активации составили 37, 70 и 57 кДж/моль для Cu⁰, Cu₂O и CuO, соответственно. Авторы не подтвердили более высокую активность Си₂О по сравнению с СиО. Хотя немного позже Садыков В.А. и Тихов С.Ф. [40] что при анализе активности катализаторов на основе меди в реакции показали, CO окисления необходимо учитывать не только среднюю стехиометрию поверхностного слоя, но также его дефектную структуру. Дело в том, что катионы Cu¹⁺, расположенные на выходах протяженных дефектов (границ зерен), являются наиболее активными центрами окисления CO при комнатной температуре [41]. Склонность Cu₂O к изменению степени окисления и, таким образом, его способность захватывать или высвобождать кислород поверхностной решетки позволяет Cu₂O проявлять более высокую активность, чем Cu⁰ и CuO. Кислород, ушедший с поверхности в ходе реакции, восполняется кислородом, мигрирующим из-под поверхностных слоев. Причем с помощью обычного процесса диффузии (слишком медленного при 25 °C) это невозможно, тогда как диффузия по границам зерен может привести к очень высокой мобильности кислорода [42,43]. Реакционная способность поверхности Cu₂O (100) была изучена в работе [44] методом DFT. Было установлено, что реакция окисления протекает предпочтительно на атомах кислорода на поверхности. Кислородные вакансии, возникшие в результате реакции окисления СО, быстро заполняются О2 газовой фазы.

Для улучшения текстурных характеристик и стабилизации катализатора от спекания с целью увеличения площади поверхности активного компонента чаще всего используют SiO₂, Cr₂O₃ или Al₂O₃. Например, наиболее распространенный γ -Al₂O₃. устойчив к воздействию высоких температур 650-700 °С и химическим воздействиям окислительно-восстановительных смесей. Однако в процессе эксплуатации катализатор может претерпевать кратковременные перегревы (вплоть до 1000 °C), что приводит к γ -Al₂O₃ B высокотемпературные модификации и, как следствие, переходам К уменьшению механической прочности катализаторов. Эффективный способ замедления полиморфных превращений и спекания оксида алюминия — модификация различными добавками. Например, модифицирование Al₂O₃ оксидом магния позволяет увеличить механическую прочность конечных гранул [45]. Использование алюмомагниевых носителей полиморфных позволяет повысить температуру превращений, что существенно улучшает механические характеристики катализаторов, увеличивают срок их эксплуатации без снижения каталитических свойств. Минерализаторы наоборот ускоряют процесс спекания. К примеру, оксиды меди, марганца, молибдена снижают температуру перехода оксида алюминия в термически стабильную модификацию α- Al_2O_3 [46].

Лучшая активность, наблюдаемая с оксидами меди, кобальта и никеля, была связана с нанесением этих оксидов на оксид алюминия или диоксид циркония [47]. При сравнении активности CuO, NiO и Co₃O₄, смешанных с оксидом алюминия или диоксидом циркония в работе [47] было обнаружено увеличение активности для механической смеси CuO и диоксида циркония (или оксида алюминия) после прокаливания при высокой температуре (700 °C). Таким образом, носитель позволил стабилизировать наиболее активные центры меди. В работе [48] состояние меди в катализаторе CuO/Al₂O₃ и его влияние на каталитическую активность в окислении CO (4.8% СО в воздухе) было исследовано с помощью in situ РФА. Результаты исследования подтверждают, ЧТО присутствие Си₂О необходимо для хорошей активности; при полном окислении до CuO либо при восстановлении катализатор малоактивен. Напротив, катализатор предварительно обрабатывают когда В 270 °С или в окислительно-восстановительных циклах реакционной среде при СО/воздух, катализатор становится очень активным. Медные катализаторы, нанесенные

на оксид алюминия, также изучались в работах [49-56]. Например, было показано, что кислород адсорбируется на металлической меди сильнее, чем СО [52]. Была предложена модель, в которой частицы меди образовывают на поверхности тонкий слой Cu_2O с кислородными вакансиями, позволяющий адсорбироваться СО на поверхностных катионах Cu^{1+} , тогда как O_2 взаимодействует с поверхностными атомами металлической меди.

Зависимость свойств каталитических катионов переходных металлов ОТ структуры ближайшего окружения в отношении ряда каталитических реакций для сложных оксидных катализаторов, содержащих кобальт, никель, железо и медь, исследована в работах Юрьевой Т.М. [57]. Было обнаружено, что прочность связи Ме-О, адсорбционные и каталитические свойства в значительной степени определяются симметрией ближайшего окружения. Так, ионы кобальта в октаэдрическом окружении, заряд Co³⁺/Co²⁺, характеризуются малой энергией связывания легко меняющие кислорода, и соответственно, высокой каталитической активностью. Ионы кобальта в тетраэдрическом окружении характеризуются наличием прочносвязанного кислорода и Ni^{2+} Для никеля свойственны состояния малой активностью. также два в октаэдрическом окружении и Ni³⁺ в отличном от октаэдрического окружения. А вот изменение симметрии окружения меди в ряду тетраэдр-октаэдр-плоский квадрат не приводит к смене степени окисления, но каталитические свойства в этом ряду существенно меняются [58].

Среди исследований смешанных оксидов, принадлежащих различным структурным типам, можно найти многочисленные ссылки, касающиеся реакционной способности в реакции окисления СО соединений с перовскитной структурой (ABO₃) [59-61] или смешанных оксидов шпинельного типа (AB₂O₄). В работе [62] было проведено обширное исследование активности в окислении СО различных смешанных оксидов шпинельного типа (AB₂O₄; A = Cu, Ni, Mn, Zn, Mg, Co; B = Co, Cr, Al). Было замечено, что наиболее активными были материалы, содержащие два переходных металла (в положении А и в положении В). В этом случае кобальтитовый ряд был более активен, чем хромитовый ряд, который в свою очередь более активен, чем алюминатный ряд. Например, для случая, когда Си находится в положении A, CuCo₂O₄ имеет температуру 100%-ной конверсии СО, равную 120 °С по сравнению с таковой, равной 140 и 200 °C для $CuCr_2O_4$ и $CuAl_2O_4$, соответственно. По сравнению с оксидами со структурой шпинели, оксиды меди без носителя используются реже в реакции окисления CO. В основном это связано со шпинельной структурой, которая содержит как M^{2+} , так и M^{3+} , тогда как CuO или Cu₂O содержат только ионы Cu²⁺ или Cu¹⁺.

Смешанные оксиды $M_1M_2O_x$ имеют в целом превосходные характеристики благодаря наличию активной ионной пары $M_1^{n+}/M_2^{(n+1)+}$. В некоторых смешанных оксидах металл M_1 , который не восстанавливается и не является активным сам по себе, способен влиять на частичное восстановление второго металла M_2 . Активный центр представляет собой ионную пару $M_2^{n+}/M_2^{(n+1)+}$, стабилизированную присутствием M_1 . Замена одного или двух катионов бинарных оксидов другими элементами является классическим способом улучшения активности оксидных катализаторов, широко используемых в реакциях окисления (перовскиты, гексаалюминаты, шпинели, и др.) [63-65].

Смешанные оксиды на основе марганца со шпинельной (AMn₂O₄) или перовскитной (AMnO₃) структурой широко изучались при окислении СО. В качестве катиона А могут выступать Ni, Co, Cu или их смесь. Например, в работе [66] было проведено исследование каталитических свойств трех оксидов со шпинельной структурой (Cu,Li,Ni)Mn₂O₄ в сравнении с высокоактивной шпинелью CuCo₂O₄. Все вещества, приготовленные с использованием ультразвукового пиролиза аэрозолей, имели большую площадь поверхности (до 112 м²/г для NiMn₂O₄). Наибольшая активность была получена для CuMn₂O₄, при этом наблюдалась хорошая стабильность (без дезактивации в течение первых 120 мин). Материалы NiMn₂O₄ и CuCo₂O₄ также обладали высокой активностью, но данные оксиды были подвержены дезактивации, в то время как LiMn₂O₄ был неактивен. Авторы предположили, что высокая активность $NiMn_2O_4$ $CuMn_2O_4$, и СиСо₂О₄ связана с присутствием ДВУХ окислительновосстановительных пар в одном и том же твердом веществе, тогда как LiMn₂O₄ включает только пару Mn⁴⁺/Mn³⁺, что приводит к более низкой активности.

На практике, наиболее часто использовались гопкалитовые катализаторы (смешанные оксиды, состоящие в основном из оксидов марганца, меди и серебра). В качестве примеров таких каталитических материалов можно привести гопкалиты CuMnO₂ или CoFeO_x [67-69]. Однако такие катализаторы не стабильны по отношению к

воде и имеют низкую активность при комнатных температурах [70]. Катализаторы на основе смешанных оксидов меди и марганца проявляют высокую активность в низкотемпературном окислении СО, однако оксиды меди и марганца теряют активность в отношении окисления СО примерно при 500 °C. Это может быть связано с кристаллизацией CuMn₂O₄ из более активного аморфного состояния, но точная причина снижения активности остается неясной [71-74].

В настоящее время в каталитических теплогенераторах, в которых твердое топливо сжигается в кипящем слое катализатора, успешно используются катализаторы на основе смешанных оксидов хрома (CuCr₂O₄ и MgCr₂O₄) [4,5,7,75]. Для сжигания топлив в кипящем слое применяется промышленный катализатор CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃ (ЩКЗ-1) производства Щелковского катализаторного завода [7]. Температура 50%-ной конверсии CO катализатора ЩКЗ-1 — 240 °C. Высокая активность данного катализатора может быть обусловлена тем, что в нем активные соединения распределены преимущественно на поверхности гранул носителя. При прокаливании катализатора образуется фаза шпинели CuCr₂O₄, активная в окислительных превращениях. Удельная активность CuCr₂O₄ при 1% O₂ и 1% CO находится в том же диапазоне порядков, что и для перовскитов (LaCoO₃, BaCoO₃, LaMnO₃) и намного выше, чем удельная активность FeCr₂O₄, но остается ниже, чем у классических оксидов CuO и Co₃O₄ [76].

Действительно, материалы на основе Cr уже давно известны как малоактивные в этой реакции по сравнению с оксидами на основе других переходных металлов [47,52]. Недавно в работе [77] авторы исследовали эффект влияния добавки MgO на каталитическую активность Cr₂O₃, нанесенного на оксид алюминия. Присутствие оксида магния значительно увеличивает каталитическую активность Cr₂O₃. Это увеличение активности, связано с существованием на оксиде алюминия конкуренции между MgO и Cr₂O₃ за образование шпинелеподобных алюминатов. В этом случае роль промотора MgO заключается в подавлении образования алюмината хрома, который менее активен в окислении СО. К сожалению, высокие степени замещения приводят к образованию Cr^{6+} . которые токсичных соединений, содержащих снижают каталитическую активность. Этот фактор сильно ограничивает дальнейшее применение смешанных оксидов хрома в промышленности. Поэтому разработка новых, экологически чистых и

дешевых каталитических материалов для каталитического сжигания твердого топлива в кипящем слое остается актуальной задачей.

Одним ИЗ альтернативных способов замены стандартных хром-медных катализаторов более дешевые И нетоксичные на является применение железосодержащих катализаторов. Оксиды железа и их сложные оксиды также используются в качестве катализаторов и носителей катализаторов окисления СО [78]. В последние десятилетия катализаторы на основе железа были предметом интенсивных исследований благодаря низкой стоимости, доступности и экологической безопасности.

Известны различные оксиды или оксигидроксиды железа: гетит (α-FeOOH), лепидокрокит (γ -FeOOH), гематит (α -Fe₂O₃) и маггемит (γ -Fe₂O₃) [79]. Гематит α-Al₂O₃) обладает гексагональной плотноупакованной (изоструктурный корунду структурой, в которой все ионы Fe³⁺ находятся в октаэдрических позициях. Маггемит имеет структуру шпинели с Fe³⁺ в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Некоторые октаэдрические позиции маггемита незаняты и могут быть заполнены ионами Fe²⁺ с образованием структуры магнетита Fe₃O₄. В работе [80] был обнаружен следующий ряд активности для различных оксидов железа и MnO₂: Fe₃O₄ < Fe₂O₃ < MnO₂, и активность Fe₂O₃, примерно на порядок меньше, чем MnO₂ [81], но Fe₂O₃ в свою очередь является наиболее активным из оксидов железа. Активность оксидных катализаторов окисления CO обычно связана с наличием пар ионов Mⁿ⁺/M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺, связанных с кислородными вакансиями, необходимыми для адсорбции и активации О2. Благодаря этому оксиды переходных металлов, такие как Co₃O₄ или Fe₃O₄, в структуре которых имеется ионы металла с двумя разными степенями окисления, являются хорошими кандидатами на роль катализаторов для реакции окисления СО [82,83]. При исследовании Fe₂O₃ на разных носителях [84] был выявлен следующий ряд активности в реакции окисления CO при 300 °C: $Fe_2O_3/Al_2O_3 > Fe_2O_3/TiO_2 \approx Fe_2O_3$. Однако катализаторы, содержащие нанесенные оксиды железа, демонстрируют все же недостаточную активность и стабильность. В результате многие исследователи ищут способы дальнейшего улучшения катализаторов на основе оксида железа.

Существует ряд недавних работ по исследованию каталитического окисления СО на наночастицах железа [38,57,58,78,85]. В работе [78] было обнаружено, что небольшой размер частиц (3 нм) и присутствие FeOOH в наночастицах Fe₂O₃, способствуют

высокой активности оксида железа в каталитическом окислении СО. Для наночастиц Fe₂O₃ были обнаружены порядки реакции: первый порядок по парциальному давлению монооксида углерода и нулевой порядок по парциальному давлению кислорода. Кажущаяся энергия активации составляла 14.5 ккал/моль. В отсутствие кислорода наночастицы Fe₂O₃ окисляют монооксид углерода, выступая в качестве окислителя. В работе [86] авторы смогли синтезировать нанопорошок оксида железа с большой M^2/Γ) путем 244 (до площадью поверхности разложения нитрата железа с использованием лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Образец был очень активен в отношении окисления СО, однако он состоял из смеси маггемита и магнетита, и было невозможно определить активность каждого отдельного оксида железа.

Для повышения каталитической активности катализаторов на основе железа активно применяют модифицирование их различными добавками. Известно, что в зависимости от соотношения компонентов и условий получения образуются сложные многокомпонентные оксиды, обладающие разными каталитическими свойствами. Последующие работы были посвящены исследованию, как чистого оксида Fe₂O₃ [87-90], так и промотированного золотом [87,91] или палладием [88].

Эффект промотирования оксидов железа медью значительно отличается от промотирования другими металлами (Au, Ag), поскольку при добавлении Cu образуется твердый раствор (Cu, Fe)₃O₄ со структурой шпинели. Ключевой вопрос заключается в том, является ли активной смешанная оксидная фаза, или же активным компонентом в реакции является медь в металлическом состоянии. Сложность заключается в том, что промоторы могут изменять окислительно-восстановительные свойства катализаторов и, таким образом, влиять на каталитические свойства [92]. Фазовый состав и химическое состояние катализаторов могут значительно изменяться в условиях реакции. Это может привести к активации или дезактивации катализаторов.

До настоящего времени большинство исследований добавления Си к оксидам железа на основе Fe_3O_4 было проведено для понимания стимулирующего влияния Си на катализаторы для реакции WGS [93-97]. Исследование состава катализаторов CuO/CuFe₂O₄ в режиме *in situ* [98], позволило определить, что Cu занимает октаэдрические позиции в решетке шпинели только выше 200 °C. Cu начинает выходить

из оксида в среде СО выше 250 °C с образованием металлической меди и Fe₃O₄. Между 350 и 450 °C происходит массивное восстановление оксида. Поскольку такие структурные изменения совпали с образованием H₂ в смеси CO/H₂O, авторы пришли к выводу, что именно Cu^0 (нанесенный на Fe_3O_4) является активным компонентом в реакции WGS. Последующие исследования пришли к аналогичным выводам [94]. Допирование Fe₃O₄ медью было изучено с помощью теоретических расчетов. Например, благодаря исследованию стабильности адсорбированных атомов и небольших кластеров меди на Fe₃O₄(111) в работе [97] была определена оптимальная геометрия адсорбированных атомов. Было также установлено, что CO и H₂O сильнее взаимодействуют с кластерами Cu, чем с носителем Fe₃O₄. Этой же группой [99] исследовался эффект внедрения атомов меди в тетраэдрические позиции железа грани (111) Fe₃O₄. В присутствии легирующей примеси молекулы СО сильнее связываются с поверхностью. Авторы предположили, что добавка меди положительно влияет на каталитические свойства благодаря тому, что СО адсорбируется на меди, тем самым предотвращая отравление поверхности адсорбированной водой.

1.3 Нанокомпозиты на основе CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ для окисления CO

должен обладать рядом свойств: высокой Катализатор активностью И селективностью, стабильностью, механической прочностью И Т.Д. Разработка многокомпонентных оксидных катализаторов решает многие задачи, благодаря сочетанию положительных свойств. входящих в состав оксидов. Ранее уже упоминалось, что оксид алюминия обладает отличными текстурными характеристиками, однако в многокомпонентной системе он способен связывать активные компоненты с образованием неактивных соединений типа шпинелей, что может отрицательно влиять на каталитические свойства конечного катализатора. Такое связывание обусловлено наличием катионных вакансий в кристаллической решетке у- Al_2O_3 .

Недавно было показано, что нанокомпозитные катализаторы с активным компонентом на основе оксидов железа и меди с высоким содержанием Fe₂O₃ обладают умеренной каталитической активностью в окислении СО [100,101]. Такие катализаторы являются наиболее перспективными для каталитического сжигания твердых топлив.

Нанокомпозитные Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторы демонстрируют высокую стабильность при работе в реакторе с кипящим слоем, а их каталитические свойства могут быть улучшены путем добавления меди. Добавление оксида меди к Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторам существенно увеличивает их активность [100]. Наиболее активным катализатором является нанокомпозит на основе оксидов CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃, полученный сплавлением солей нитратов алюминия, железа и меди. Термическое разложение нитратов – один из наиболее распространенных способов получения оксидов. Такой метод синтеза обладает рядом преимуществ. При использовании в качестве предшественников растворов солей нитратов получаются дешевые и экологически чистые катализаторы, содержащих преимущественно смешанные оксиды или оксогидроксосоединения. Этот способ получения обеспечивает синтез катализаторов с высоким содержанием Fe₂O₃ (50-90%) с высокой удельной поверхностью (около 40-135 м²/г). Поскольку эти катализаторы являются недорогими и нетоксичными, а основной реакцией при каталитическом сжигании твердых топлив катализатора является окисление СО, такие катализаторы на основе CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ являются перспективными для сжигания твердых топлив в кипящем слое. Для дальнейшего повышения их каталитической активности необходимо понимать механизм окисления СО на данных катализаторах.

1.4 Механизм окисления СО на CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах

Кинетика и механизмы окисления СО на оксидах переходных металлов были рассмотрены в работе [102] в 2011 году. Было обнаружено, что кинетика реакции очень сильно зависит от природы оксида, его поверхностных граней, предварительной обработки (восстановление или окисление, во влажной или сухой атмосфере и т. д.).

Для описания кинетики окисления различных органических соединений, как правило, используют классические механизмы гетерогенного катализа [103]. Выше уже упоминалось про механизмы Ленгмюра – Хиншельвуда и Марса-ван Кревелена для описания окисления СО. Ключевым моментом механизма Марса-ван Кревелена является то, что поверхность оксида напрямую участвует в реакции. СО может реагировать с наиболее активными атомами кислорода на поверхности оксида (например, низкокоординированными атомами кислорода). Используя соединения, содержащие специальные изотопы кислорода, можно показать, что атом кислорода, расходуемый в реакции, происходит не из газовой фазы, а, скорее, напрямую извлекается с твердой поверхности оксида. Поскольку катализатор восстанавливается на первой стадии, а затем повторно окисляется на второй стадии, этот механизм также известен как окислительно-восстановительный механизм.

Согласно механизму Марса – ван Кревелена, кислород необходим только для восстановленных поверхностных повторного окисления металлических центров. Молекулы O₂ активируются посредством взаимодействия с поверхностью катализатора. Активация происходит сначала через диссоциативную адсорбцию, которая включает координацию, перенос электронов и диссоциацию, с последующим включением атома О и природа соответствующих В решетку. Роль активных форм кислорода В каталитическом окислении СО полностью не выяснены.

Но для бимолекулярных реакций возможен и третий механизм Или–Райдила [70], когда реакция происходит в результате столкновения частицы из газовой фазы с адсорбированной частицей на поверхности (ударный механизм рекомбинации). Такой механизм может реализовываться, когда O₂ слишком слабо адсорбируется, так что кислород из газовой фазы реагирует непосредственно с адсорбированной молекулой CO.

Анализ литературных данных [40,104-107] показывает, что механизм окисления CO на катализаторах на основе меди является спорным вопросом. Например, авторы работы [104] провели кинетическое исследование окисления CO на композитных Cu-Ce-O катализаторах при температурах от 40 до 200 °C и пришли к выводу, что реакция протекает по классическому механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. В работе [40] также предложили механизм Ленгмюра – Хиншельвуда для реакции окисления CO на CuO. Впоследствии исследование окисление CO в газовых средах с высоким содержанием H_2 на катализаторах CuO/CeO₂ [106] показало, что каталитическое поведение может быть описано механизмом по типу Ленгмюра – Хиншельвуда. В работе [105] было показано, что кинетические экспериментальные данные преимущественного окисления CO на наноструктурированном катализаторе $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ можно описывать с помощью модели Ленгмюра – Хиншельвуда, но также было показано, что решеточный кислород может быть вовлечен в реакцию окисления даже при низких температурах реакции, что подразумевает использование кинетической модели Марса-ван Кревелена. Авторы

работы [107] также обнаружили, что окисление СО на катализаторах CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} и Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} осуществляется по механизму типа Марса-ван Кревелена.

Реокисление поверхности катализатора протекает сравнительно быстро, И лимитирующей является первая стадия отрыва кислорода от катализатора. В работе [108] обсуждалось, что механизм Марса-ван Кревелена подразумевает, что, как стадия окисления СО, так и повторное окисление поверхности имеют первый порядок по отношению к СО и нулевой порядок по О₂ (при условии высокой скорости реокисления катализатора). Более того, поверхностные центры 0 не должны содержать промежуточных соединений углерода, а в реакции окисления должны участвовать атомы кислородной решетки. Однако при окислении СО на оксидах образуются поверхностные карбонатные структуры.

Исследование восстановления оксида меди под действием СО [48] показало, что монооксид углерода адсорбируется на кислородной вакансии, а затем вступает в реакцию с соседним атомом кислорода. Диффузия кислорода происходит в объеме и на поверхности частицы оксида меди. Причем, сначала удаляются все поверхностные атомы кислорода, и лишь потом начинает реагировать объемный кислород. В результате исследования механизма окисления СО на материалах из хромита меди [109] было обнаружено, что СО реагирует на CuCr₂O₄ с образованием карбонильной группы и монодентатно координированных карбонатов. Было предложено два механизма При низких температурах (80-200 °C) реакция протекает с участием реакции. карбонильной группы. Скорость реакции (при 144 °С) описывается первым порядком по СО, псевдо-нулевым порядком по О2. При температурах выше 200 °C окисление происходит через разложение карбонатных групп. Источником кислорода, необходимого для образования карбонатных групп, является катализатор, а не газовая фаза. Авторы в работе [76] также сообщили об аналогичных порядках для реакции окисления на CuCr₂O₄ и FeCr₂O₄: нулевой порядок по O₂ и 0.7 порядок по CO. При образование повышенных температурах поверхностных карбонатов происходит достаточно быстро, и окисление СО протекает по механизму Марса-ван Кревелена.

Следует отметить, что исследования по восстановлению катализаторов в основном проводились с использованием температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂), которое не показывает реального состояния

катализатора, т.е. фазовый и химический состав в условиях реакции. Конечно, такой подход может быть успешно использован для изучения чистых оксидов железа, когда основные пути восстановления предсказуемы. Однако добавление легирующих примесей может привести к образованию различных типов твердых растворов с оксидом железа, взаимодействию добавок, образованию новых простых и смешанных оксидов и наночастиц металлов на различных стадиях восстановления, что может привести к ускорению или ингибированию реакций восстановления. Кроме того, существует разница в восстановлении водородом и СО; например, участие СО в качестве восстановителя может привести к образованию карбида железа.

Чтобы получить более подробную информацию о механизме восстановления, а также о состоянии активного компонента, вернее о том, как изменение состояния активного компонента влияет на активность катализатора, следует использовать подход, основанный на применении методов *in situ*, чувствительных как к химическому состоянию катионов, так и к фазовому составу. Ранее такой подход, основанный на комбинированном использовании TПВ-H₂, РФА в режиме *in situ* и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, применялся для исследования восстановления смешанных оксидов Mn-Zr и Mn-Ga [110,111].

Среди *in situ* методов, получивших наибольшее распространение, можно выделить использующие рентгеновское излучение: методы, рентгеновская (EXAFS И XANES спектроскопии), спектроскопия поглощения рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [22,112].

Структура образцов сложного состава лучше всего определяется при применении нескольких различных экспериментальных методов, что позволяет получить более полную информацию об исследуемом объекте. Наиболее распространенным методом определения структуры вещества является рентгеновская дифракция, применимая к атомарно-упорядоченным частицам, размером приблизительно 50 Å или более. Метод РФА предоставляет информацию о фазовом составе и кристаллической структуре массивных частиц, однако проблема состоит в том, что при наличии в образце неупорядоченных (аморфной составляющей) многокомпонентных материалов или фаз, не выявляющихся на рентгенограмме из-за малого содержания, нельзя увидеть полную картину состояния катализатора, а особенно активного компонента.

Создание специализированных источников синхротронного излучения позволило расширить круг методов для исследования гетерогенных каталитических реакций в режиме *in situ*. И

нтенсивность синхротронного излучения значительно выше, чем интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого с помощью классических рентгеновских источников (рентгеновские трубки), что, во-первых, позволяет улучшить соотношение сигнал/шум, во-вторых, уменьшить время накопления сигнала, и соответственно увеличить временное разрешение эксперимента. Это дало возможность в рамках одного эксперимента определять корреляции между химическим состоянием поверхности катализатора, его фазовым составом и его каталитическими свойствами в различные времени. Например, метод спектроскопии рентгеновского поглощения моменты исследует непосредственное окружение выбранного элемента в пределах примерно 6 Å, а интерпретация спектров не зависит от предположения о пространственной симметрии XAS периодичности В расположении атомов. Благодаря применению ИЛИ С использованием синхротронного излучения появляется возможность определять структуру локального окружения атомов конкретного химического элемента при его концентрациях порядка нескольких атомных процентов.

Метод РФЭС является поверхностно-чувствительным методом и дает прямую информацию об изменении состава адсорбционного слоя и состояния поверхностных Также с помощью РФЭС активных центров катализатора. можно определять относительную концентрацию атомов на поверхности катализаторов. В некоторых случаях, например, при проведении in situ РФЭС экспериментов, высокая интенсивность синхротронного излучения позволяет проводить эксперименты при повышенном давлении (0.1–10 мбар) непосредственно в ходе реакции.

Таким образом, для того, чтобы однозначно определить состояние активных центров нанокомпозитных катализаторов на основе оксидов Fe_2O_3 - Al_2O_3 и CuO- Fe_2O_3 - Al_2O_3 в ключевых точках реакции окисления CO, что, несомненно, является важным моментом при построении механизма реакции необходимо использование физикохимических методов исследования в режиме *in situ*.

Глава 2. Физические основы методов исследования катализаторов

2.1 Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ

Рентгенографические методы получили обширное распространение в разных областях науки и техники. Используя данные методы, становится возможным получить атомную структуру фактически любого вещества, никак не нарушая его структуру. Наиболее распространенным методом является рентгенофазовый анализ. Основная идея метода рентгенофазового анализа базируется на явлении дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решетке. Данное явление было открыто в 1912 году Максом фон Лауэ и его учениками Вальтером Фридрихом и Паулем Книппингом [74]. Рентгеновская дифракция заключается в упругом рассеянии рентгеновского излучения на кристаллах, при котором в результате взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества изменяется направление распространения падающего излучения, а длина волны остается постоянной. Лауэ доказал две основополагающие кристаллы представляют собой упорядоченные вещи: во-первых, структуры с регулярным расположением атомов в пространстве с межатомными расстояниями порядка 10⁻¹⁰ м. А во-вторых то, что рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны (10⁻¹¹ – 10⁻⁷ м). Работы, проведенные Максом фон Лауэ, а также последующие за ними работы Брэггов и Вульфа [35,113], положили начало современному рентгеноструктурному анализу. С начала XX века этот метод применяется для идентификации кристаллических веществ И определения ИХ кристаллической структуры [114].

Метод порошковой рентгеновской дифракции основан на анализе дифракции рентгеновского излучения, падающего на исследуемый объект. Метод позволяет решать многие задачи, такие как определение параметров элементарной ячейки, качественный и количественный фазовый анализ, изучение внутренних напряжений, текстур, размеров OKP, фазовых переходов и др. Обширное распространение и использование рентгенофазового анализа объясняется хорошо разработанной теорией, небольшим временем получения качественных результатов, простотой приготовления образцов, а также возможностью получения данных о структурных характеристиках отдельных фаз и их количестве, наряду с данными о фазовом составе образца. Применение рентгеновского излучения основано на том, что его длина волны ($\lambda \sim 0.1\div10$ Å) сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая является естественной дифракционной решеткой. Поэтому дифракцию рентгеновского излучения на кристалле можно рассмотреть, как результат отражения падающего рентгеновского пучка от системы параллельных атомных плоскостей и последующей интерференции с отраженным излучением. Условием, при котором отраженные от системы параллельных атомных плоскостей электромагнитные волны с длиной волны λ не будут гасить друг друга, является кратность разности хода падающей и отраженной длин волн λ целому числу длин волн, то есть п λ (рисунок 1). Учитывая, что AB = BC = d_{hkl} sin θ , получаем уравнение (1). Это соотношение известно, как закон Вульфа–Брэгга:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \tag{1}$$

где d_{hkl} – межплоскостные расстояния, θ – угол между падающим лучом и плоскостью отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – целое число, называемое порядком отражения. Индексы Миллера *h*, *k*, *l* по определению равны числу частей, на которые разбиваются ребра *a*, *b*, *c* элементарной ячейки кристалла серией атомных плоскостей (*hkl*).



Рисунок 1. Дифракция рентгеновского излучения на семействе параллельных атомных плоскостях

Соотношение Вульфа Брэгга раскрывает дифракции основной закон излучения. Согласно данному рентгеновского закону рассеяние на кристалле происходит под определенными углами. При выполнении закона Вульфа – Брэгга отраженные лучи распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к интенсивности на дифракционной картине. Поскольку формула максимуму (1)

определяет те углы θ , при которых может происходить отражение от заданной серии плоскостей (*hkl*), она определяет и положение дифракционных максимумов на дифрактограмме для бесконечного кристалла, не имеющего дефектов [114].

В основе рентгеновских методов лежит анализ дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов. Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от параметров элементарной ячейки (положения рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), то каждое соединение характеризуется уникальной дифрактограммой. По полученной дифракционной картине можно получить информацию о фазовом составе исследуемого образца, строении кристаллической решетки, а также симметрии кристалла и положении атомов в ячейке.

Максимальную структурную информацию из данных порошковой дифракции можно извлечь, применяя метод полнопрофильного анализа, так называемый метод Метод основан на расчёте теоретической дифракционной картины из Ритвельда. имеющейся И подгонке рассчитанных положений И модели интегральных интенсивностей рефлексов к экспериментальным данным. Подгонка осуществляется путем итерационного варьирования модельных параметров по методу наименьших квадратов И сопоставлением интенсивностями уточняемой с дифрактограммы. Применение метода Ритвельда дает возможность уточнить структурные параметры (к ним относятся параметры элементарной ячейки, тепловые факторы, координаты атомов, заселенность позиций) и профильные (ширина пика на полувысоте, асимметрия пика, текстура - предпочтительная ориентация кристаллитов в веществе, ноль счетчика, параметры фона).

2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В настоящий момент рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее часто и эффективно используемых методов исследования поверхности твердых тел, в том числе, гетерогенных катализаторов [115,116]. Среди причин, определяющих широкое распространение данного метода, можно выделить:

1) Универсальность, т.е. все химические элементы, за исключением водорода и гелия, дают характерный фотоэлектронный спектр, по которому они могут быть легко идентифицированы.

2) Чувствительность точного положения пиков фотоэлектронного спектра к химическому состоянию соответствующего элемента. Изменение степени окисления химического элемента на единицу в среднем приводит к сдвигу РФЭС пика на 1 эВ.

3) Возможность проведения количественного анализа. Концентрация элемента в зоне анализа прямо пропорциональна интегральной интенсивности соответствующего пика в фотоэлектронном спектре.

4) Высокая поверхностная чувствительность. Глубина анализа метода определяется средней длиной свободного пробега электронов в твердом теле и составляет 2-5 нм [115,116].

В основе метода фотоэлектронной спектроскопии лежит явление внешнего фотоэффекта, открытие которого началось с исследований Г. Герца в 1887 году. Впоследствии Столетов А.Г. исследовал новое явление и вывел его основные закономерности. Явление основано на ионизации поглощенным рентгеновским фотоном электронных оболочек атомов. Физические основы метода и принципы действия рентгеновских фотоэлектронных спектрометров достаточно подробно изложены В литературе [112,115,116]. Схематически процесс фотоионизации представлен на рисунке 2а,б. В зависимости от энергии поглощенного рентгеновского фотона выбитый с внутренней оболочки атома фотоэлектрон получает энергию, которой хватает либо для перехода электрона на более высокоэнергитический уровень, либо энергии хватает для разрыва его связи с атомом (E_{cB}) и на сообщение ему кинетической энергии (E_{KUH}). Кинетическая энергия фотоэлектронов не зависит от интенсивности рентгеновского известному Эйнштейна излучения И подчиняется уравнению для внешнего фотоэффекта:

$$h\nu = E_{\rm CB} + E_{\rm KHH},\tag{2}$$

где hv – энергия рентгеновского кванта, $E_{\rm KH}$ – кинетическая энергия электрона, $E_{\rm CB}$ – энергия связи электронного уровня.



Рисунок 2. Схематическое представление а), процесса фотоионизации при поглощении рентгеновского фотона с энергией *hv*, б) резонансного перехода остовного электрона на вакантный уровень, в) релаксационного процесса рентгеновской флуоресценции; г) релаксационного Оже- процесса. Оже-переход *KL*₁₁*L*₁₁₁ соответствует первоначальной дырке в К-оболочке, которая заполняется электроном с *L*₁₁-оболочки, и одновременно другой *L*₁₁₁-электрон выбрасывается в вакуум.

В фотоэлектронной спектроскопии проводится анализ зависимости количества электронов, эмитированных из вещества под воздействием рентгеновского излучения, от их кинетической энергии. Эмитированные электроны формируют фотоэлектронный спектр, представляющий собой набор пиков различной интенсивности, которые можно отнести к определенным электронным уровням элементов, входящих в состав приповерхностной области образца. Если образец представляет собой твёрдое тело, он находится в электрическом контакте со спектрометром. При соприкосновении двух проводников с различными значениями уровней Ферми электроны с более высоким уровнем Ферми (малая работа выхода) переходят на более низкие свободные уровни проводника с более низким уровнем Ферми (большая работа выхода). Этот процесс происходит до тех пор, пока уровни Ферми образца и спектрометра не выровняются. В результате один из проводников заряжается положительно, а другой - отрицательно, тогда между спектрометром и образцом устанавливается разность потенциалов ($\varphi_{\rm CII}$ – $\varphi_{0 \text{ БР}})/e$ (рисунок 3). Эмитированный из образца фотоэлектрон, преодолевая эту разность потенциалов, ускоряется или замедляется, т. е. увеличивается или уменьшается измеряемая величина кинетической энергии.



Рисунок 3. Схема энергетических уровней для твердого образца и спектрометра в условиях установившегося между ними электростатического равновесия.

Как видно из рисунка 3, энергия связи *E*_{св} электронов в исследуемом образце с учетом возникающей между спектрометром и образцом разности потенциалов может быть определена из соотношения:

$$h\nu = E_{\rm CB} + E_{\rm KHH} + \varphi_{\rm C\Pi} \tag{3}$$

Поверхность образцов, не обладающих достаточной проводимостью, может заряжаться при эмиссии электронов. Это приводит к возникновению тормозящего фотоэлектроны поля и сдвигу эффективного уровня образца относительно уровня Ферми спектрометра. В общем случае образец может заряжаться как положительно, так и отрицательно по отношению к спектрометру. Уравнение для E_{cb} с учетом возможной подзарядки образца имеет вид:

$$E_{\rm CB} = h\nu - E_{\rm KMH} - \varphi_{\rm C\Pi} \pm E_{\rm 3ap},\tag{4}$$

где E_{sap} – поправка, учитывающая возможность подзарядки образца.

для преодоления трудностей при определении Е_{св}, связанных с Обычно подзарядкой образца, а также наличием других возможных причин, обуславливающих сдвиг этих уровней, используют привязку изучаемых спектров к спектру какого-либо вещества (стандарта), для которого точно известны энергии связи ряда внутренних зная рентгеновского hν И уровней. Следовательно, энергию кванта измерив кинетическую энергию электронов E_{кин}, можно легко определить энергию связи E_{св} занятых электронных уровней. Поскольку каждый химический элемент имеет свой набор значений Е_{св} для внутренних электронных уровней, то фотоэлектронный спектр отражает элементный состав приповерхностного слоя исследуемого твердого тела.

Возбужденное состояние атома с удаленным остовным электроном (остовной дыркой) является короткоживущим. В течение примерно нескольких фемтосекунд (10⁻¹⁵ с) электронная вакансия на внутреннем энергетическом уровне заполняется электроном, который переходит с орбитали с более высокой энергией. Процесс релаксации сопровождается выделением энергии В виде флуоресцентного излучения ИЛИ эмитирования Оже-электрона (рисунок 2в, г). Эти процессы, в свою очередь, приводят к образованию дырочных состояний в других оболочках, что запускает каскад вторичных процессов. При эмиссии рентгеновских фотонов ЭТОМ спектр является характеристичным, быть И может использован ДЛЯ химического анализа. Соответствующий метод называют рентгенофлуоресцентным анализом (рисунок 2в).

Кинетическая энергия Оже-электронов, эмитированных при фотоионизации, не зависит от энергии поглощенных фотонов и определяется приблизительным равенством (без учета эффектов динамической релаксации):

$$E_{\rm KH}(KL_{\rm II}L_{\rm III}) = E_{\rm CB}(K) - E_{\rm CB}(L_{II}) - E_{\rm CB}(L_{III})$$
(5)

Спектр энергии таких электронов будет характеристичен для атомов каждого химического элемента. Поэтому анализ кинетической энергии Оже-электронов позволяет проводить дополнительную идентификацию химического состояния атомов. Для анализа часто используется параметр α (Оже-параметр), определяемый, как разность между кинетической энергией Оже-пика $E_{\text{кин}}(KLL)$ и кинетической энергией самой интенсивной фотоэлектронной линии $E_{\text{кин}}(K)$:

$$\alpha = E_{\rm KMH}(KLL) - E_{\rm KMH}(K) \tag{6}$$

Можно ввести «модифицированный» Оже-параметр, который не зависит от используемого возбуждающего излучения:

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_{\rm KH}(KLL) + E_{\rm CB}(K) \tag{7}$$

где $E_{\rm cB}(K)$ – энергия связи фотоэлектрона на уровне K.

В результате релаксации возможен перенос одного из электронов валентной зоны на более высокий свободный уровень («shake-up»). Энергия, необходимая для этого перехода, не передается первичному фотоэлектрону, таким образом, двухэлектронный процесс приводит к дискретной структуре РФЭС пика, и образованию дополнительных пиков так называемых «shake-up» сателлитов в области низкой кинетической энергии. В РФЭС спектрах соединений с заполненной оболочкой не проявляются «shake-up» сателлиты. Если электрон переходит в несвязанное состояние непрерывного спектра, появляются «shake-off» сателлиты. Сателлиты также могут возникать вследствие спинуровней. спинового или мультиплетного расщепления Интенсивные сателлиты наблюдаются в основном для соединений переходных и редкоземельных металлов, 4f электронных которые имеют неспаренные электроны на 3*d* И оболочках соответственно.

Фундаментальной характеристикой фотоэлектронных спектров является интенсивность пиков:

$$I_i \sim n_i \sigma_i T \lambda_i, \tag{8}$$

где I_i – интенсивность (площадь) пика *i*-го уровня, n_i – число атомов *i*-го элемента, σ_i – сечение фотоионизации *i*-го уровня, T – эффективность пропускания электронов анализатором, λ_i – глубина выхода электронов [117-119].

измерений обычно упрощенная Для рутинных используется процедура количественной обработки спектральных данных, когда ИЗ соотношения РФЭС интенсивностей экспериментально полученных соответствующих пиков, выводится атомное соотношение анализируемых элементов:

$$\frac{n_A}{n_B} = \left(\frac{I_A}{I_B}\right) \times \left(\frac{ASF_B}{ASF_A}\right) \tag{9}$$

При этом предполагается, что количественные характеристики I_i (интегралы под спектральной кривой или высоты в максимуме пика) фотоэлектронных пиков, относящихся к двум элементам A и B, пропорциональны атомным концентрациям этих элементов с точностью до постоянного коэффициента *ASF* (atomic sensitivity factor), который определяется выражением: $ASF \sim \sigma \cdot T \cdot \lambda$ (см. формулу (8)). Величины *ASF* практически для всех элементов определяются в большинстве случаев производителями серийных лабораторных спектрометров и включаются в паспорт прибора [120]. Для большинства аналитических применений получаемой таким образом информации вполне достаточно, однако, следует иметь в виду, что по разным причинам, точность количественных измерений методом РФЭС составляет 5-10%.

Метод РФЭС является физико-химическим методом исследования поверхности, для работы которого необходим высокий и сверхвысокий вакуум. В таких условиях скорость протекания большинства каталитических реакций крайне низка. Кроме того, воздействие реакционной среды может приводить к изменению зарядового состояния активного компонента. Для того чтобы получить детальную информацию о составе адсорбционного слоя, состоянии активного компонента катализатора непосредственно в протекания каталитической реакции, существует методика ходе проведения экспериментов РФЭС при повышенном давлении в режиме *in situ* при давлениях реакционной смеси над образцом на несколько порядков более высоких, чем в стандартных экспериментах.

В основе метода РФЭС в режиме *in situ* лежит положение о том, что теоретический предел длины свободного пробега электрона в газе составляет несколько

миллиметров в субмиллибарном диапазоне давлений [121]. Поэтому при проведении *in situ* экспериментов длина области повышенного давления, через которую должен пройти фотоэлектрон, должна быть как можно короче, чтобы не происходило неупругого рассеяния фотоэлектронов в газе.

2.3 Спектроскопия рентгеновского поглощения

2.3.1 Физические основы метода спектроскопии рентгеновского поглощения

Метод спектроскопии рентгеновского поглощения широко применяется для определения локальной атомной и электронной структуры поглощающих атомов. Впервые тонкая структура спектров рентгеновского поглощения была обнаружена Фрике [122] и Герцем [123] в 1920 Г. Первые попытки интерпретировать энергетическую область около края поглощения были предприняты Косселем [124], а первая теория была предложена Кронигом [125,126]. Однако прошло более 40 лет до того момента, как процесс поглощения рентгеновского фотона получил корректное теоретическое Понимание описание. того, что тонкая структура может быть использована получения структурной информации, Фурьедля важной что преобразование EXAFS-осциляций дает картину, близкую к функции радиального распределения атомной плотности, привело к созданию Сэйерсом, Штерном и Лайтлом в начале 1970-х годов современной теории спектроскопии рентгеновского поглощения [127].

Быстрый прогресс метода спектроскопии рентгеновского поглощения обусловлен появлением большого числа источников синхротронного излучения (СИ) И значительным достижениям в области развития теоретического описания метода, а также реализации алгоритмов обработки данных в виде широкодоступных пакетов программ. Постепенно с развитием экспериментальной компьютерных техники, неразрывно связанной с совершенствованием синхротронных источников, развивались и теоретические методы: была разработана теория многократного рассеяния [128,129], которая широко используется в современных программах анализа экспериментальных Основы поглощения рентгеновского излучения ланных. теории И принципы спектроскопии рентгеновского поглощения и анализа данных описаны в работах [130,131], а также более подробно в нескольких книгах [132-134].

(XAS) Спектроскопия рентгеновского поглощения является элементочувствительным методом И позволяет определять электронную структуру поглощающего атома, а также локальную структуру в радиусе нескольких ангстремов вокруг Основными поглощающего атома. преимуществами XAS являются: избирательность по типу химического элемента, позволяющая получать информацию о локальном окружении атомов каждого элемента исследуемого материала, высокая концентрационная чувствительность, малый требуемый объем образца, относительно малое время регистрации экспериментальных спектров при использовании СИ.

Отличительной особенностью методов спектроскопии рентгеновского поглощения является возможность их применения для структурного анализа локального окружения атомов веществ в любом агрегатном состоянии. Особенно привлекательным выглядит этот метод для изучения кристаллических и неупорядоченных (аморфных, стеклообразных, жидких) многокомпонентных материалов, особенно когда концентрация интересующих атомов в образцах мала (например, примеси в сплавах, катализаторы, активные центры в ферментах).

Еще одной отличительной особенностью метода XAS является возможность проведения in situ исследований динамики превращений при химических реакциях и воздействиях вещества. Поэтому метод XAS позволяет получить внешних на информацию, существенно дополняющую результаты других экспериментальных дифракция, рентгеновская методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, а в ряде случаев имеет безусловное преимущество по сравнению с ними. Определение химического состояния и взаимного расположения атомов в активных центрах на поверхности катализаторов – одна из важнейших задач гетерогенного катализа. Использование методов спектроскопии рентгеновского поглощения в режиме in situ т.е. непосредственно в ходе протекания химического процесса для изучения динамики превращений неупорядоченных систем при химических реакциях и внешних воздействиях, позволяет получить информацию, необходимую для определения механизмов каталитических реакций, переноса заряда и структурной перестройки исследуемых материалов непосредственно в реакционных условиях при повышенных температурах и давлениях.
Принцип метода спектроскопии поглощения рентгеновского излучения основывается так же на явлении внешнего фотоэффекта. При распространении рентгеновского излучения с длиной волны порядка 1-10 Å в веществе происходит ослабление интенсивности рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности излучения, прошедшего расстояние *x* через вещество в общем виде выглядит следующим образом:

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-\mu x) \tag{10}$$

где I_0 – интенсивности рентгеновских лучей перед образцом, I_t – интенсивность излучения после прохождения образца, μ – линейный коэффициент поглощения. Спектры XAS отражают зависимость изменений коэффициента поглощения $\mu(E)$, которые несут структурную информацию, от энергии фотонов вблизи порога ионизации. Вероятность поглощения резко возрастает, когда энергия падающего рентгеновского излучения равна энергии, необходимой для перехода электрона в возбужденное состояние. Энергии, при которых происходят резкие скачки коэффициента поглощения, называются краями поглощения E_0 и соответствуют возбуждению остовных электронов. Экспериментально край поглощения определяется как максимум производной функции $\mu(E)$, $d\mu(E)/dE$.

Тонкая структура рентгеновского спектра поглощения определяется как осцилляции μ относительно безструктурной ступенькообразной кривой, которая должна наблюдаться для изолированного атома (моноатомного газа) вблизи скачка поглощения. Информация о химической структуре вещества выражается во флуктуациях спектра поглощения, а также в химическом сдвиге энергетического порога возбуждения скачка поглощения. Положение краев поглощения сдвигается в сторону больших энергий при возрастании заряда ядра Z поглощающего атома.

Спектроскопия рентгеновского поглощения объединяет анализ нескольких участков спектра вблизи скачка поглощения: околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения, так называемая, область XANES, и протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения, область EXAFS. На рисунке 4 показан рентгеновский спектр, разделенный на две области: XANES и EXAFS.

Околокраевая часть спектра (от нескольких эВ до ~50 эВ за краем поглощения) определяется переходами из остовных электронных состояний в состояния выше уровня Формирование тонкой структуры в данной спектральной области можно Ферми. описать рамках теории многократного рассеяния фотоэлектрона низкой В с кинетической энергией на соседних атомах нескольких ближайших координационных сфер. Спектры XANES могут использоваться для идентификации различных атомных конфигураций около поглощающего атома. Кроме того, существует возможность определять зарядовое состояние атомов и распределение на них электронной плотности.



Рисунок 4. Условное разделение рентгеновского спектра поглощения на две области: XANES и EXAFS.

ХАNES спектр включает в себя предкраевую область, область скачка поглощения, а также околокраевую область за краем поглощения. Таким образом, охватывается от 10 эВ до края до 50 эВ после края спектра рентгеновского поглощения. Данная часть спектра содержит информацию о симметрии локального атомного окружения и о зарядовых состояниях атомов.

В предкраевой области наблюдаются пики малой интенсивности перед основным краем поглощения, как показано на вставке рисунка 4. Предкраевые особенности в основном определяются электронными переходами из основного состояния в частично заполненные состояния. Энергетическое положение пиков определяется геометрией локального атомного окружения около поглощающего атома. Положение края поглощения определяется химическим состоянием поглощающего атома и может сдвигаться на величину до нескольких десятков эВ. Очень часто край поглощения представлен в виде интенсивного пика. Высота и форма этого пика зависит от электронной структуры и от геометрической конфигурации атомов-соседей поглощающего атома. Рост вероятности возбуждения остовного электрона связан с появлением вакантных состояний выше уровня Ферми. В случае *К*-краев поглощения это переходы из 1*s* в п*р* состояния [130].

Метод EXAFS спектроскопии состоит в анализе части рентгеновского спектра поглощения от 50 до 1000 эВ выше края поглощения. Осцилляционная структура формируется рассеянием фотоэлектрона, испущенного поглощающим атомом, на атомах его ближайшего окружения. Модуляция коэффициента поглощения происходит из-за интерференции между расходящейся сферической фотоэлектронной волной и **EXAFS** рассеянной на соседних атомах фотоэлектронной волной. содержит информацию локальной геометрии поглощающего 0 атома, включая радиусы координационных сфер, координационные числа, а также некоторые параметры тепловых колебаний (фактор Дебая-Валлера).

Условное деление спектра на области EXAFS и XANES вызвано необходимостью использования разных физических приближений для их описания. Во-первых, в области энергий, характерных для XANES спектроскопии, в области низких кинетических энергий фотоэлектрон имеет достаточно большую длину свободного пробега. При построении модельного спектра в суммировании необходимо учитывать большое количество членов, в то же время, в области энергий, характерных для EXAFS фотоэлектронная небольшую спектроскопии, волна имеет сравнительно длину свободного пробега. Поэтому осцилляции в EXAFS спектре представимы в виде суммы вкладов отдельных путей рассеяния, причем для удовлетворительного описания EXAFS спектра достаточно учитывать только основные пути рассеяния, число которых редко превышает 10-15. Во-вторых, многочастичные эффекты существенны для расчетов XANES спектра и не существенны для расчета EXAFS спектра. В-третьих, XANES спектры чувствительны к взаимодействию остовной дырки и фотоэлектрона, в то время как эффект влияния остовной дырки на EXAFS спектр незначителен. EXAFS спектры достаточно хорошо описываются на основе теории фотоэлектронного поглощения

фотонов и однократного рассеяния фотоэлектронов атомами вещества в пределах ближнего порядка окружения поглощающего атома, НО применение данных приближений и упрощений приводит к большим ошибкам при описании процессов рассеяния фотоэлектронов с низкой кинетической энергией, формирующих XANES. Полное количественное описание спектров рентгеновского поглощения для решения привлечения теории, структурного анализа требует более сложной задач и интерференцию рассматривающей многократное рассеяние низкоэнергетических электронных волн, квантовые процессы релаксации возбужденных атомов, а также теорию ближнего и дальнего порядка в веществе.

Методы определения локальной атомной структуры из спектров XANES, как правило, основываются на расчетах XANES для различных структур и минимизации расхождения между теорией и экспериментом. При таком подходе атомная структура около поглощающего атома определяется путем сравнения экспериментальных данных со спектрами модельных соединений.

Количественное описание XAFS в терминах фотоэлектронного поглощения рентгеновских фотонов основано на рассмотрении начального состояния электрона на внутренней электронной оболочке поглощающего атома и конечного состояния фотоэлектрона в форме расходящейся от атома фотоэлектронной волны, учитывающей интерференционные члены от рассеяния на атомах-соседях. Так как состояние электронов в конденсированной среде описывается с помощью соответствующих волновых функций и потенциалов среды, то для описания XAFS также рассматриваются волновые функции электронов в начальном Ψ_i и конечном состоянии Ψ_f и анализируется плотность вероятности перехода из одного состояния в другое, количественно описываемая «золотым правилом Ферми».

Наиболее количественного простая процедура анализа экспериментальных XANES-спектров реализуется методом линейной комбинации эталонных спектров известных соединений (linear combination fitting — LCF) [135]. Теоретическим обоснованием метода LCF является аддитивность спектров поглощения рентгеновского излучения различными компонентами, из которых состоит исследуемый материал. Следовательно спектр поглощения изучаемого вещества представляет собой взвешенную сумму спектров поглощения от компонент, образующих исследуемое

40

вещество. Весовые коэффициенты спектров эталонных соединений подбираются методом наименьших квадратов. В сумме весовые коэффициенты должны быть равны единице, поэтому вклад каждого эталонного спектра в модельный спектр равен весовому количеству данной компоненты в образце. Точность результатов такого подбора ограничена точностью эталонных спектров в представлении химических компонентов, присутствующих в образце, а также уникальностью особенностей спектров поглощения различных эталонов.

2.3.2 EXAFS спектроскопия

Дальняя структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) тонкая заключается в анализе осцилляций рентгеновского спектра поглощения в диапазоне энергий 50-1000 эВ за краем поглощения. Природа EXAFS осцилляций лежит в интерференции между фотоэлектронной волной, распространяющейся от поглощающего атома, И фотоэлектронной волной, рассеянной на межатомном потенциале. Это делает EXAFS спектры чувствительными к взаимному расположению и зарядовым состояниям соседних атомов.

Появление EXAFS осцилляций можно объяснить, рассматривая фотоэлектрон, выбитый поглощенным фотоном из центрального атома, как сферическую волну, стартующую от точки поглощения фотона, а окружающие атомы вещества, как рассеивающие центры (рисунок 5). Испускаемая центральным атомом сферическая фотоэлектронная волна рассеивается на электростатическом потенциале соседних атомов в обратном направлении в виде вторичных сферических волн. Рассеянные фотоэлектронные волны интерферируют с распространяющейся первичной волной и между собой, ослабляя или усиливая фотоэлектронную волну, что находит свое отражение в коэффициенте рентгеновского поглощения.



Рисунок 5. Схематическое изображение радиальной части фотоэлектронной волны (сплошные линии) исходящей из поглощающего атома и рассеяние этой волны соседними атомами (пунктирные линии). Черные стрелки иллюстрируют один из возможных путей многократного рассеяния фотоэлектрона.

В энергетической области EXAFS коэффициент нормального поглощения и величина его отклонения от поглощения, рассчитанного в приближении свободного атома без учета влияния его окружения, представимы в виде:

$$\mu(E) = \mu_0(E)(1 + \chi(E))$$

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$
(11)

где $\mu_0(E)$ - коэффициент поглощения изолированного атома, $\chi(E)$ - осциллирующая составляющая рентгеновского спектра или нормализованная функция EXAFS. Величина $\chi(E)$ является безразмерной.

Реальный потенциал многоатомной слишком сложный для В среде количественных расчетов, поэтому при достаточно большой энергии фотоэлектрона (в пределах 10–1000 эВ от края поглощения E_0) его аппроксимируют МТ-моделью (muffintin). В МТ-приближении считается, ЧТО атомы, представляемые сферическими областями сильных атомных потенциалов, погружены в среду со слабым почти постоянным потенциалом.

Испускаемый поглощающим атомом фотоэлектрон характеризуется волновым числом *k*, согласно уравнению де Бройля:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - E_0)} = 0.5\sqrt{(E - E_0)}$$
(12)

В теории EXAFS главным образом рассматривается однократное рассеяние фотоэлектронов, в отличие от намного более сложной теории XANES, где необходимо учитывать многократное рассеяние и несферичность фронта фотоэлектронных волн.

Условия интерференции первичной фотоэлектронной волны и фотоэлектронной рассеянной на атоме-соседе И вернувшейся К центральному волны, атому, соответствуют разности фаз между ними: конструктивная интерференция наблюдается для разности фаз $2n\pi$ (*n* – целое число), деструктивная – для разности фаз $(2n+1)\pi$. Дополнительно набег фазы определяется длиной пути рассеянного фотоэлектрона, то есть расстоянием до атома-соседа. Однако при обратном рассеянии фотоэлектрона происходит скачкообразное изменение его фазы на π , кроме того, фотоэлектрон взаимодействует с поглощающим и рассеивающим атомом, что приводит к дополнительному сдвигу фазы $\phi_{ii}(k)$ фотоэлектронной волны. При однократном рассеянии длина пути фотоэлектрона, а, следовательно и EXAFS-спектр, зависят только от радиуса координационной сферы и не зависят от углового распределения на ней рассеивающих атомов. Изменение симметрии окружения без изменения расстояния между поглощающим и соседними атомами никак не влияет на EXAFS-спектр, в то время как XANES спектр отразит эти изменения. Поэтому из анализа спектров EXAFS, в отличие от XANES, можно только определять расстояния до соседних атомов, но нельзя получить информацию о симметрии распределения соседних атомов и углах химических связей.

Для расчетов EXAFS спектров модуляции коэффициента поглощения рентгеновского излучения с достаточной точностью представимы в виде суммы вкладов от отдельных актов рассеяния фотоэлектронной волны на соседних атомах. В первом приближении, EXAFS спектр можно представить в виде суммы вкладов только однократных путей рассеяния. В этом случае вклад от каждой координационной сферы радиуса R_j , содержащей N_j атомов, можно приближению представить в виде амплитудно-модулированной затухающей синусоиды. Суммируя все вклады по всем однократным путям рассеяния *j*, можно получить уравнение EXAFS для $\chi(k)$ [127]:

$$\chi(k) = \sum_{j} \frac{N_{j} S_{0}^{2}(k)}{kR_{j}^{2}} |f_{j}^{eff}(k)| e^{-2k^{2}\sigma_{j}^{2}} e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} \sin\left(2kR_{j} + \phi_{ij}(k)\right)$$
(13)

 N_i - число атомов в координационной сфере с номером j,

 R_j - расстояние от поглощающего атома в положении *i* до координационной сферы *j*,

f^{*eff*}_{*i*}(*k*) - функция эффективной амплитуды рассеянной волны,

 S_0^2 (k) - безразмерный фактор уменьшения амплитуды для грубого учета многоэлектронных процессов, значение которого выбирается в интервале 0.7-1.0,

2σ_j² - фактор Дебая-Валлера, характеризующий среднеквадратичный разброс межатомных расстояний (из-за статического беспорядка и теплового движения) в координационной сфере *j*.

 $\lambda(k)$ - длина свободного пробега фотоэлектрона,

 $\phi_{ij}(k)$ - сдвиг фазы, возникающий из-за Кулоновского взаимодействия между поглощающим атомом *i* и рассеивающим атомом координационной сферы *j*.

EXAFS Таким образом, амплитуда сигнала пропорциональна количеству рассеивающих атомов *N* вокруг центрального поглощающего атома, в то время как период осцилляции фотоэлектронной волны содержит информацию о расстоянии до атома R. Так как фотоэлектронная волна распространяется от поглощающего поглощающего до рассеивающего атома и обратно, то частота каждой модуляции в EXAFS спектре соответствует некоторой координационной сфере с определенным радиусом R_i . Причем, высокие частоты соответствуют большим межатомным EXAFS частоты осцилляций соответствуют расстояниям, а низкие коротким расстояниям от поглощающего атома до атома-соседа. Амплитуда каждой EXAFS осцилляции и скорость её затухания также зависит от рассеивающей способности окружающих атомов. Эта зависимость определяется амплитудой обратного рассеяния f^{eff}_i(k), которая зависит от рассеивающего атома. Чем тяжелее атом (больше заряд ядра), тем при больших значениях k наблюдается максимум амплитуды обратного рассеяния фотоэлектрона и тем медленнее происходит спад амплитуды с ростом k.

Фактор уменьшения амплитуды $S_0^2(k)$, в основном, описывает уменьшение интенсивности сигнала вследствие неупругих потерь при поглощении рентгеновского фотона. В результате многоэлектронных процессов электроны с внешних оболочек

поглощающего атома могут возбуждаться, уменьшая энергию фотоэлектрона. Данные процессы приводят к уменьшению вероятности упругого когерентного рассеяния и интерференции фотоэлектронной волны, формирующей EXAFS сигнал. Соответственно, амплитуда EXAFS-осцилляций уменьшается, что может быть учтено варьированием множителя $S_0^{2}(k)$.

 $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ описывает тепловые колебания Множитель атомов и статические σ_i^2 отклонения положений атомов от положения равновесия, является среднеквадратичным отклонением атома из положения равновесия из-за тепловых колебаний или структурного разупорядочения. Чаще всего предполагается, что смещения положений атома описывается распределением Γaycca, Ю также используются и более точные модели теплового поведения атомов [136]. Эффект затухания фотоэлектронной волны, описываемый фактором Дебая-Валлера, наиболее значим при больших значениях волнового вектора k.

С ростом расстояния до рассеивающего атома также происходит уменьшение величины EXAFS осцилляций, описываемое множителем $1/R_j^2$, что в совокупности с затуханием фотоэлектронной волны делает метод EXAFS чувствительным к локальной геометрии атомного окружения.

Таким образом, процесс формирования тонкой структуры рентгеновского спектра является результатом интерференции, возникающей из-за поглощения рассеяния фотоэлектронов ближайшего окружения. на атомах Благодаря локальной чувствительности метода его можно применять для исследования, как кристаллических, так и неупорядоченных сред.

2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (ПЭМ ВР) предполагает изучение тонких образов с помощью пучка электронов. Изображение формируется в результате взаимодействия электронов с образцом. Прошедшие сквозь образец электроны фокусируются на люминесцентном экране, фотопластинке или ПЗС-камере. Контраст на ПЭМ возникает из-за взаимодействия электронов с материалом исследуемого образца. Изображение объекта формируется последовательно сфокусированным пучком электронов по точкам.

Кроме того, микроскопы оснащены устройствами для анализа рентгеновского характеристического излучения, что дает дополнительную возможность определять элементный состав вещества. Такой анализ энергии эмиссии рентгеновского спектра образца с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов называется методом энергодисперсионной спектроскопии.

2.5 Мессбауэровская спектроскопия

В основе ядерной гамма-резонансной или Мёссбауэровской спектроскопии лежит переходов, характеризующихся атомных изучение изменением спинов ядер. Мёссбауэровская спектроскопия основана на поглощении гамма-излучения ядер источника ядром того же изотопа, находящимся в исследуемом образце. Наиболее часто в физике и химии твердого тела используют изотопы ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn. Гамма-кванты, испускаемые источником, попадают на исследуемый образец. Возможность поглощения гамма-квантов зависит от разности энергий возбужденного и основного состояния ядер в исследуемом образце и в источнике. Гамма-кванты с энергией, равной разности энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в исследуемом образце поглощаются, возбуждая ядро, и не попадают на детектор. Кванты других частот свободно проходят через поглотитель и регистрируются детектором. Для варьирования энергии гамма-квантов излучателя и реализации условия резонансного поглощения используют эффект Допплера. При движении источника излучения относительно образца изменяется частота излучения. Ширина ядерных уровней настолько мала, что источник нужно перемещать со скоростью, составляющей всего лишь десятые доли сантиметра в секунду. Таким образом, можно получить зависимость коэффициента поглощения гамма-квантов от скорости движения излучателя (мм/с), которая может быть переведена в энергию или частоту.

Мёссбауэровский спектр характеризуется изомерным сдвигом, который появляется в виде смещения центра тяжести спектра от нулевой скорости. Изомерный сдвиг обусловлен электростатическим сдвигом ядерных уровней. Взаимодействие момента ядер с градиентом квадрупольного электрического поля приводит к квадрупольному расщеплению ядерных уровней. Константа квадрупольного расщепления показывает степень искажения симметрии расположения ИОНОВ. В

структурах с дальним магнитным порядком (ферромагнитным, антиферромагнитным и ферримагнитным и др.) в результате взаимодействия ядерного магнитного момента с магнитным полем проявляется магнитное сверхтонкое взаимодействие. Мёссбауэровский спектр представляет собой секстет, положение центра тяжести которого определяет изомерный сдвиг. Соответствующий анализ полученного спектра позволяет получить информацию о структуре областей ближнего порядка: степени окисления атомов железа, их координационных числах, характере химической связи.

2.6 Инфракрасная спектроскопия

Колебательная спектроскопия является практически единственным физическим методом, с помощью которого можно получить информацию о парном потенциале взаимодействия между атомами. Эта информация заложена в частотах колебаний системы [27]. Электрическое поле падающего излучения взаимодействует заряженными атомами молекулы. Если частота излучения достаточно мала и сравнима с частотой собственных колебаний молекулы, поглощается квант света, и система переходит на возбужденный колебательный уровень; при этом наблюдается ослабление интенсивности излучения, прошедшего через образец. Сложная система колеблющихся атомов обычно обладает набором различных колебаний, при этом наблюдается спектр – график инфракрасного поглощения зависимости интенсивности поглощенного излучения от частоты или волнового числа. Частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Когда частота падающей электромагнитной волны больше, чем частота атомных колебаний, и меньше, чем частота дипольного электронного перехода, на изменение электрического поля реагирует не атомная, а электронная система. Поэтому существует вероятность, что фотон возбуждает электрон в виртуальное состояние (не являющееся решением уравнения Шредингера для данной системы). Время жизни электрона в виртуальном состоянии мало, однако за это время возможно возникновение кванта колебаний, после чего электрон возвращается в начальное состояние с испусканием кванта света с энергией, меньшей, чем энергия падающего фотона, на энергию

47

возникшего колебания. При этом в спектре рассеяния света наблюдается основная (несмещенная) линия и сателлиты. Разница между частотой сателлитов и частотой падающего излучения равна частоте возникающих в системе колебаний. Сдвиг сателлитов по частоте относительно основной линии характеризует рассеивающее вещество и равен собственным частотам молекулярных колебаний, что позволяет идентифицировать функциональные группы молекул.

2.7 Метод дифференцирующего растворения

Химический стехиографический метод дифференцирующего растворения элементного позволяет определить стехиометрию состава последовательно растворяющихся фаз [137]. Метод основан на растворении изучаемого твердого тела или порошка в потоке кислоты и анализа полученного раствора методами химического анализа. Распространение фронта реакции растворения от поверхности к центру частиц сопровождается непрерывной регистрацией соотношения всех элементов в исследуемом образце. дифференцирующего Методом растворения возможно одновременно обнаруживать и количественно определять различные формы неоднородности состава сложных твердых веществ, проявляющиеся в их фазовом составе и составе поверхности, а также неоднородности состава смеси в целом.

2.8 Температурно-программируемое восстановление СО

Метод температурно-программируемого восстановления широко используется для исследования процессов восстановления активного компонента, а также влияния носителя, промоторов и т.д. на процессы восстановления катализатора благодаря его простоте и высокой чувствительности. Метод ТПВ заключается в регистрации изменений концентрации восстановителя в газовой смеси до и после пропускания ее через катализатор при линейном повышении температуры. В качестве восстановителя обычно используют водород или СО. Изменение концентрации восстановителя при пропускании образец пропорционально его через скорости восстановления катализатора. Положение и форма пиков на профиле ТПВ чувствительна к малейшим изменениям химического состава и свойств образца.

2.9 Низкотемпературная адсорбция азота

Метод низкотемпературной адсорбции газов позволяет определять удельную площадь поверхности, пористость, объем пор, распределение пор по размерам. Для определения этих параметров проводят регистрацию равновесной изотермы адсорбциидесорбции азота на поверхности исследуемого образца при температуре кипения По жидкого азота (77 К). полученной изотерме с использованием различных определяются текстурные теоретических моделей характеристики поверхности Наиболее успешной попыткой дать количественную катализатора. интерпретацию изотерме адсорбции была реализована в теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на кинетической модели адсорбции, выдвинутой Лэнгмюром. Из изотермы основе адсорбции по методу БЭТ можно определить емкость монослоя и соответственно вычислить удельную площадь поверхности дисперсного порошка.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Приготовление нанокомпозитных катализаторов

Для синтеза Fe_2O_3 - Al_2O_3 и CuO-Fe_2O_3- Al_2O_3 катализаторов нитраты железа, алюминия и меди смешивались в необходимом соотношении и постепенно нагревались до температуры 180 °C. Полученный расплав кристаллогидратов упаривали при заданной температуре до полного удаления воды. Сухой осадок прокаливали при 400 °C и далее при 700 °C в течение 1 часа при каждой температуре. Состав исследуемых образцов приведен в таблице 1. Дополнительно была синтезирована серия Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторов аналогичным способом, но с температурой прокаливания 450 °C в течение 1 часа. Эти две серии Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторов далее условно называются низко- и высокотемпературными и обозначаются $Fe_{100-x}Al_x$ -450C и $Fe_{100-x}Al_x$ -700C (x = 0, 10, 18, 30, 50) соответственно. Подробно процедура синтеза описана в работах [100,101].

Образец	Содержание, мас.%			
	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
Fe ₁₀₀ Al ₀	0	100	0	
Fe ₉₀ Al ₁₀	0	90	10	
Fe ₈₂ Al ₁₈	0	82	18	
Fe ₇₀ Al ₃₀	0	70	30	
Fe ₅₀ Al ₅₀	0	50	50	
Cu ₃ Fe ₇₉ Al ₁₈	3	79	18	
Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇	5	78	17	
Cu ₈ Fe ₇₅ Al ₁₇	8	75	17	
$Cu_{10}Fe_{74}Al_{16}$	10	74	16	

Габлица 1. Состав по	орошковых оксидо	DB Fe_2O_3 -Al ₂ O ₃ μ	и CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	катализаторов
----------------------	------------------	--	--	---------------

3.2 Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ

На рисунке 6 изображена принципиальная схема рентгеновского дифрактометра. Данная установка состоит из источника рентгеновского излучения, компьютера,

детектора отраженного рентгеновского излучения, а также самого образца. Наиболее распространенной схемой съемки является фокусирующая геометрия по Брэггу-Брентано. При данной фокусировке источник и детектор рентгеновского излучения находятся на одной окружности (круге Роуланда), в центре которой находится образец. В случае поворота детектора на угол 2*θ*, плоский образец также поворачивается на угол *θ*. Образец закрепляется в держателе, обеспечивающем его правильную установку на оси гониометра.



Рисунок 6. Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Брентано

Фазовый состав и структуру полученных соединений исследовали методом рентгенофазового Рентгенофазовый анализа. анализ образцов проводился на D8 Advance 2011 (Германия) дифрактометре Bruker с применением линейного энергодисперсионного детектора Lynexeye, с использованием монохроматизированного излучения CuK_a ($\lambda = 1.5418$ Å). Шаг по 2 θ составлял 0.05°, время накопления - 1 с в каждой точке. Идентификация фазового состава проводилась с помощью базы данных Powder diffraction file (PDF). Уточнение параметров решетки проводилось по методу Ритвельда. Погрешность определения параметров решетки составила 0.001 Å, объема – 0.02 Å. Средние размеры областей когерентного рассеяния рассчитывались по формуле Селякова-Шеррера из полуширины дифракционных линий [138]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{14}$$

Средний размер наночастиц гематита был оценен как размер когерентно рассеивающих областей с использованием уравнения (14) по полуширине наиболее интенсивного рефлекса 104 ($2\theta = 33.12$) α -Fe₂O₃. Погрешность определения ОКР составила 10%. Иногда для определения параметров решетки твердого раствора используют закон Вегарда – эмпирическое правило, по которому параметр решетки твердого раствора двух компонентов является приблизительно средневзвешенным значением параметров решетки двух компонентов при одной и той же температуре. Если считать, что изменение объема решетки в зависимости от содержания алюминия в твердых растворах (Fe_xAl_{1-x})₂O₃ подчиняется закону Вегарда, то можно оценить долю катионов железа, замещенную катионами алюминия в твердых растворах [138].

3.3 Методика измерения и обработки спектров РФЭС

Ha рисунке 7 представлена принципиальная схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра, включающая источник рентгеновского излучения, анализатор кинетической энергий вторичный образец электронов, электронный умножитель (ВЭУ) и компьютер.



Рисунок 7. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

Данная установка оснащена двухступенчатой вакуумной системой откачки, включающей в себя форвакуумные и турбомолекулярные насосы. Система откачки позволяет достигать в вакуумной системе сверхвысокого вакуума с давлением остаточных газов ~10⁻⁹ мбар. Измерения электронной и атомной структуры исходных катализаторов методом РФЭС были проведены в Институте Катализа СО РАН на фотоэлектронном спектрометре, оснащенном полусферическим анализатором PHOIBOS-150 (SPECS Surface Nano Analysis GmbH).

Исследование химического состава поверхности катализатора в реакционных условиях было проведено в Карловом университете (г. Прага, Чехия). Спектры были получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Surface Nano Analysis, GmbH), который оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-NAP и источником рентгеновского излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Спектрометр также оснащен специальной ячейкой высокого давления, позволяющей получать рентгеновские фотоэлектронные спектры непосредственно в потоке газовых смесей при давлении до 20 мбар в широком диапазоне температур. Для записи спектров использовалось немонохроматизированное излучение Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ). Измерение фотоэлектронных спектров проводилось с шагом по энергии связи в 0.1 эВ и временем накопления 1 с.

Исследования поверхности катализатора при повышенных давлениях реакционной среды реализуют за счет конструирования специальной ячейки высокого давления, которая встраивается в камеру анализатора спектрометра (рисунок 8). Для создания перепада давления между ячейкой и другими частями спектрометра используется дифференциальная двухступенчатая откачка электронных ЛИНЗ И анализатора, рентгеновской пушки с помощью турбомолекулярных насосов. В ячейке присутствуют два отверстия малого диаметра для напуска газа или реакционной смеси, а также окна для рентгеновского излучения и отверстие, через которое фотоэлектроны попадают в анализатор.

Порошок исследуемого вещества был нанесен на сетку из нержавеющей стали, закрепленной на специальном молибденовом держателе образца. Температура образцов в ходе протекания реакции контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары (тип К). Для учета эффекта подзарядки образцов использовался спектр Al2*p* оксида алюминия, входящего в состав катализатора ($E_{cB} = 74.5$ эВ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС пиков с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [119]. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, для анализа интенсивности пиков вначале вычитался

фон неупруго рассеянных электронов, в данном случае по методу Ширли [139]. Далее линий, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS [140]. В РФЭС-спектре обычно кроме основного сигнала присутствует ряд дополнительных (сателлитых) линий со стороны меньших кинетических энергий, представляющих возбужденные состояния системы. Вторичная структура РФЭС-спектров значительно усложняет вид спектров, приводя, например, в случае металлов к асимметрии, мультиплетному расщеплению пиков в системах с неспаренными электронами на валентных уровнях, плазмонным сателлитам и т. д. Форма пиков Al2p, C1s и O1s аппроксимировалась симметричной функцией, полученной сверкой функций Гаусса и Лоренца. Форма пиков Fe2p и Cu2p аппроксимировалась асимметричной функцией $LF(\alpha, \beta, w, m)$ на основе свертки функций Гаусса и Лоренца. Параметры а, в задают асимметрию формы пика, параметр *т* используется для задания гауссовой ширины, параметр *w* используется для ограничения длины «хвоста».



Рисунок 8. Конфигурация (слева) и внешний вид (справа) реакционной ячейки высокого давления DeviSim NAP фотоэлектронного спектрометра NAP XPS.

Исследования CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитного катализатора с 5% оксида меди (Fe₂O₃ : Al₂O₃ = 80 : 18) проводились в потоке CO и в смесях газов CO/O₂ (CO : O₂ = 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2) в диапазоне температур от комнатной до 500 °C (полное давление 1 миллибар).

3.4 Спектроскопия рентгеновского поглощения

3.4.1 Методика измерения рентгеновских спектров поглощения

Как уже говорилось, в методе XAS используется измерение коэффициента поглощения рентгеновских лучей веществом $\mu(E)$ в зависимости от длины волны или энергии рентгеновских лучей. В процессе измерения спектра поглощения образец облучается монохроматическим пучком фотонов, причем энергии фотонов сканируются вблизи порога ионизации. Определение линейного коэффициента поглощения μ проводится путем измерения И сравнения интенсивности пучка параллельных монохроматических рентгеновских лучей перед образцом I₀ и после прохождения образца *I*_t. Такая методика измерения рентгеновского спектра называется «на пропускание». При этом линейный коэффициент поглощения определяется уравнением (10). Толщину образца следует подбирать таким образом, чтобы образцом поглощалось от 60 до 90% интенсивности падающего на него излучения, и скачок поглощения был близок к 1. Для съемки образца в методики «на пропускание» образец должен обладать достаточной прозрачностью рентгеновского излучения, концентрация ДЛЯ а исследуемого компонента достаточной для регистрации поглощения.

Для измерения спектров поглощения необходимо наличие источника непрерывного спектра рентгеновского излучения, монохроматора, держателя образца и детекторов исходного и прошедшего через образец излучения. Чаще всего, спектры измеряются на специализированных станциях источников синхротронного излучения. Принципиальная схема экспериментальной станции представлена на рисунке 9.



Рисунок 9. Принципиальная схема станции. 1 – монохроматор; 2 – ионизационная камера (воздух); 3 – камера образца (газовая среда + температура); 4 – детектирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 5 – видеокамера контроля пучка и положения образца.

Обычно для записи спектров рентгеновского поглощения используют монохроматизированное рентгеновское излучение. В качестве источников

рентгеновского излучения чаще всего используется СИ, хотя источником может быть также обычная рентгеновская трубка высокой светимости. Для монохроматизации выходящего ИЗ накопительного кольца рентгеновского излучения используются которые обеспечивают высокую совершенные монокристаллы кремния, степень монохроматизации излучения ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) в широком диапазоне энергий. В качестве детекторов рентгеновского излучения могут применяться ионизационные камеры, полупроводниковые детекторы с высокой степенью дискриминации по энергиям. Ионизационные камеры наполняются смесью газов (N₂, Ar, Xe), для контроля степени поглощения излучения газом внутри камеры, т.к. степень поглощения рентгеновского излучения зависит от концентрации тяжелых инертных газов. Оптимальным заполнением ионизационных камер считается тогда, когда первой ионизационной камерой поглощается примерно 20% падающего излучения, а ионизационная камера, расположенная за образцом обеспечивает 80% поглощения рентгеновского излучения.

При проведении измерений рентгеновских спектров поглощения очень важную роль играет методика приготовления образца. Образец должен быть однородным по толщине. Для оптимизации соотношения сигнал/шум следует подбирать толщину образца, оптимальный скачок поглощения рентгеновского излучения при прохождении края поглощения равняется примерно 1.

В настоящей работе спектроскопия рентгеновского поглощения использовалась для исследования электронного состояния ионов железа и меди в Fe₂O₃-Al₂O₃ и CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитах. Измерения спектров XANES/EXAFS К-краев Fe и Cu в in situ были выполнены на станции «Структурное материаловедение» режиме Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва). Источником СИ на канале служит поворотный 1.7 Τл кольца «Сибирь-2». магнит с полем накопительного При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60-120 мА.

Для монохроматизации синхротронного излучения использовался кремниевый монокристалл Si(111) для *К*-края поглощения Fe и Cu с энергетическим разрешением $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ в виде моноблока с вырезом (такой кристалл иногда называют «Бабочка»), установленный на гониометрической головке. Все спектры рентгеновского

поглощения были получены, используя методику «на пропускание». В качестве детекторов рентгеновского излучения в данной работе использовались ионизационные камеры, заполненные смесью газов азота и аргона. Оцифровка сигналов проводилась с помощью пикоамперметров Keithley 6487 (Keithley Instruments, CША).

Для измерения спектров рентгеновского поглощения порошок исследуемых бора (BN), образцов смешивали с гексагональным нитридом прозрачным для рентгеновского излучения, и спрессовывали в таблетку. Для проведения in situ XANES экспериментов таблетку помещали в высокотемпературную камеру, которая позволяет получать спектры рентгеновского поглощения в потоках газовых смесях при атмосферном давлении В широком диапазоне температур. Катализаторы были исследованы в потоке 5% CO в N₂ и смеси CO и O₂ с молярным соотношением CO : $O_2 =$ 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 в диапазоне температур от комнатной до 600 °С. Потоки газов варьировались для достижения суммарного потока газов 200 см³/мин и требуемого молярного соотношения СО и О₂.

Т.к. относительная интенсивность структурной части спектра EXAFS составляет менее 1% от общего коэффициента поглощения, точное измерение интенсивности падающего и прошедшего рентгеновского пучка являются существенным моментом в получении надежных экспериментальных данных. Как правило, уровень шумов в измеряемых спектрах не превышал 0.1%

3.4.2 Извлечение структурной информации из EXAFS спектров

Обработка экспериментальных спектров EXAFS подразумевает использование специализированных программ для извлечения структурных параметров. В данной работе использовался пакет программ IFFEFIT [141]. В него входят программы, предоставляющие возможность проводить полный анализ экспериментальных спектров рентгеновского поглощения. При первичной обработке экспериментальных данных проводится выделение EXAFS осцилляций из измеренного спектра [130]. Для этого выполняются следующие шаги:

Калибровка по энергии и определение края поглощения. Сдвиг по энергии рентгеновского спектра исследуемого образца относительно стандарта, несет важную химическую информацию. Обычно принято проводить калибровку монохроматора перед измерением спектра исследуемого соединения путем измерения рентгеновского

спектра металлической фольги, для которой положение края поглощения точно определено. Положение края поглощения E_0 определяется по максимуму производной спектра от энергии.

Вычитание фона. Вычитание фона влияет на приведение спектра к нормализованному виду. Данный шаг состоит в удалении вкладов от нижележащих краев поглощения и других процессов, не являющихся предметом изучения.

Нормализация на скачок поглощения. Процедура нормализации необходима для устранения эффектов связанных с подготовкой образца и методикой измерения спектра поглощения. Нормализованный спектр подходит для сравнения с литературными данными и теоретическими расчетами. Процедура нормализации спектра состоит в делении спектра на скачок поглощения $\Delta \mu_0(E_0)$, который вычисляется как разница экстраполяций предкраевого и послекраевого полиномов (рисунок 10а).

Выделение осциллирующей части. Функция $\mu_0(E)$ за краем поглощения представляется в виде сплайнов. Параметры сплайнов подбираются итерационно таким образом, чтобы после выделения осциллирующей части и Фурье-преобразования минимизировать часть спектра ниже некоторого значения R_{bkg} [135].

Фурье-преобразование EXAFS-функции $\chi(k)$ позволяет определить квазираспределение электронной плотности в реальном пространстве *F*(*R*):

$$F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k)\chi(k)k^n e^{2ikR} dk$$
(15)

где k_{\min} , k_{\max} — минимальное и максимальное значения модуля волнового вектора фотоэлектрона k, определяемого по формуле (12). Обычно k_{\min} , k_{\max} выбираются таким образом, чтобы минимизировать искажение Фурье-образа из-за недостаточного соотношения сигнал-шум. Функция окна W(k) ($W(k) \rightarrow 0$ при $k \rightarrow \pm \infty$) используется для того, чтобы распространять пределы интегрирования по $k \rightarrow \pm \infty$, необходимые для корректного вычисления Фурье — преобразования и минимизировать эффекты обрыва [135].

Амплитуда осцилляций XAFS быстро убывает с ростом k, и обычно для «усиления» сигнала экспериментально наблюдаемую функцию $\chi(k)$ умножают на величину k^n , компенсирующую угасание амплитуды осцилляций с ростом k. Обычно стараются сделать амплитуду осцилляций примерно одинаковой во всем интервале

наблюдения спектра, и чаще всего, для этого достаточно выбрать в качестве весовой ϕ ункции множители k^2 или k^3 .



Рисунок 10. Этапы обработки экспериментальных EXAFS спектров: а) экспериментальный спектр, предкраевой и послекраевой фон, определение скачка и края поглощения, энергетический порог ионизации внутренней оболочки обозначен как

 E_0 ; б) нормализованная кривая рентгеновского спектра поглощения, неструктурная составляющая спектра $\mu_0(E)$; в) осциллирующая часть спектра $\chi(k) \times k^3$ и функция окна W(k); г) абсолютная величина Фурье-преобразования осциллирующей части спектра.

Вид Фурье-образа EXAFS-сигнала напоминает парную функцию радиального распределения атомов, что иногда приводит к его неправильной трактовке. Фурье-образ EXAFS отличается от функции радиального распределения тем, что положения пиков не

соответствует реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз $\phi_{ij}(k)$; форма пиков сильно искажена из-за нетривиальной зависимости амплитуды обратного рассеяния от k [142]. Фурье-образ EXAFS может дать только приближенное представление о геометрической структуре, и его полная интерпретация возможна только на основе моделирования.

Для дальнейшего получения структурной информации EXAFS спектра ИЗ геометрическую модель расположения необходимо предположить атомов для её последующего уточнения ПО экспериментальному спектру. Источником этой информации могут быть кристаллографические данные, методы молекулярной **EXAFS** механики ИЛИ квантовохимической оптимизации. Теоретическая кривая осцилляций вычисляется основе предполагаемой геометрической на модели. Амплитуды рассеяния и сдвиги фаз вычисляются в программе FEFF6 для каждого пути рассеяния [141]. Значения других параметров (расстояния R_i, координационные числа $N_{\rm i}$, факторы Дебая-Валлера σ_{i}^{2} и химический сдвиг ΔE_{0}) уточняются путем подгонки теоретически построенного спектра к экспериментальному с помощью минимизации суммарного квадрата отклонения для всех точек Фурье-преобразования рассматриваемой части спектра:

$$S = \sum_{i} (F(R)_{i}^{e} - F(R)_{i}^{m})^{2}$$
(16)

где $F(R)^{e}$ - Фурье-преобразование (15) осциллирующей части экспериментального спектра, $F(R)^{m}$ – Фурье преобразование (15) модельного спектра, вычисленного с использованием формулы (13). Максимальное количество параметров, которое возможно определить из подгонки EXAFS спектра, не должно превышать число независимых точек после Фурье-фильтрации N [221]:

$$N = \frac{2\Delta r\Delta k}{\pi} + 2 \tag{17}$$

где Δr – ширина окна подгоняемого Фурье-образа, Δk – ширина EXAFS спектра. Чтобы уменьшить число одновременно варьируемых параметров, следует фиксировать параметры, уточненные на предыдущих шагах подгонки или задавать связи между варьируемыми параметрами. Качество подгонки определяется *R*- фактором:

$$R = \sum_{i} \frac{\left[Im\left(F_{exp}(R_{i}) - F_{the}(R_{i})\right)\right]^{2} + \left[Re\left(F_{exp}(R_{i}) - F_{the}(R_{i})\right)\right]^{2}}{\left[Im_{exp}(F(R_{i}))\right]^{2} + \left[Re_{exp}(F(R_{i}))\right]^{2}},$$
(18)

подгонка считается удовлетворительной при R-факторе меньше 0.05.

Получается, что для каждой координационной сферы вокруг поглощающего атома можно уточнить радиус координационной сферы, координационное число и параметр σ_j^2 . Также уточняется сдвиг по энергии ΔE_0 относительно края поглощения для изолированного атома. Таким образом, EXAFS спектр является линейной функцией относительно координационных чисел N_j , но нелинейной функцией относительно радиусов координационных сфер R_j и параметров σ_j^2 , вследствие чего проблема подгонки становится нелинейной задачей с большим количеством локальных минимумов.

Помимо этого между некоторыми параметрами наблюдаются сильные корреляции. Например, сильно коррелируют между собой уточняемые значения координационного числа N_j и параметра σ_j^2 , т.к. оба параметра влияют на амплитуду EXAFS-осцилляций. Связь между радиусами координационных сфер R_j и ΔE_0 определяет фазу осцилляций в суммарном спектре $\chi(k)$. Если положение края E_0 возрастает на 2-3 эВ, то радиус координационной сферы увеличивается на ≈ 0.01 Å, эта корреляция может вносить систематическую ошибку в определении структурных параметров.

Ниже представлены возможности и ограничения данного метода исследования локальной атомной структуры около поглощающего атома:

- 1) определение радиусов координационных сфер вокруг поглощающего атома $\Delta R/R$ $\approx 1\%;$
- 2) определение координационных чисел, точность $\Delta N/N \ge 10\%$;
- 3) определение факторов Дебая-Валлера $\Delta \sigma / \sigma \ge 20\%$;
- количество независимых определяемых параметров N, определяемое по формуле (17).

При обработке экспериментальных спектров пороговую энергию ионизации E_0 калибровали по величине максимума первой производной *К*-края (точка перегиба на краю поглощения). Максимум первой производной спектра *К*-края поглощения металлического Fe (железной фольги), который находится на энергии 7112.0 эB, в

спектре К-края поглощения Cu (медной фольги) – на энергии 8979.0 эВ [143]. Для получения Фурье-образа EXAFS-сигнала использовали модуль Фурье-преобразования $Å^{-1}$. $k^2 \chi(k)$ 2.0 - 12.0Структурную В интервале волновых чисел информацию (межатомные расстояния, координационные числа и факторы Дебая-Валлера) получали путем моделирования спектров EXAFS. Недостающие параметры из формулы (13) для построения теоретического спектра: амплитуды обратного рассеяния, фазовые поправки и длины свободного пробега получали с использованием программного пакета FEFF6 [141,144]. В качестве исходных моделей для уточнения структурных параметров методом EXAFS спектроскопии использовались известные В литературе кристаллографические Структурные EXAFS данные. параметры, полученные ИЗ спектров, сравнены с параметрами, вычисленными по известным кристаллографическим данным.

3.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Образцы катализаторов исследовали методом ПЭМ ВР с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. Локальный элементный анализ проводили с помощью спектрометра ЭДС с Si (Li) детектором (разрешение по энергии составляло 130 эВ).

3.6 Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры исследуемых образцов были получены с помощью CO PAH спектрометра MC-1104Em в Институте физики им Л.В. Киренского (г. Красноярск). Спектрометр оснащен 512-канальным детектором. Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии пропускания с использованием источника гамма-излучения ⁵⁷Co/Rh, который перемещался с постоянным ускорением к образцу поглотителя. Изомерные сдвиги и шкала скоростей были откалиброваны относительно фольги α-Fe. Сверхтонкие параметры определялись путем подгонки необработанных спектров к сумме функций Лоренца с использованием нелинейного метода наименьших квадратов.

Обработка выполнялась в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образцах с помощью расчёта распределений

вероятностей квадрупольного расщепления (*QS*) и сверхтонких полей (*H*_{hf}). В соответствии с полученными результатами формировались предварительные модельные спектры образцов. На следующем этапе модельные спектры подгонялись к экспериментальным при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

3.7 Инфракрасная спектроскопия

В данной работе ИК-спектры были получены в режиме нарушенного внутреннего полного отражения с использованием Фурье-спектрометра Cary 660 FTIR (Agilent Technologies), оснащенного приставкой Gladi Attenuated Total Reflection (PIKE Technologies, США). Спектры регистрировали при комнатной температуре в пределах 4000-350 см⁻¹ при спектральном разрешении 4 см⁻¹ без предварительной обработки образцов.

3.8 Метод дифференцирующего растворения

Метод дифференцирующего растворения был использован для определения катионного состава различных фаз в катализаторах. Дифференцирующее растворение осуществлялось в динамическом режиме растворения с использованием стехиографа, оборудованного атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно связанной плазмой (BAIRD, Голландия). Для анализа использовалась фракция порошка катализатора со средним размером частиц ≤ 40 мкм. Взвешенная часть образца ≈10 мг была равномерно нанесена на вкладыш из полимерной пленки с липкой поверхностью. Затем вкладыш помещался в проточный реактор стехиографа. Растворение тестируемых образцов осуществляли стехиографическим титрованием В динамическом режиме с запрограммированным по времени изменением состава и концентрации растворителя и температуры, переходя от начальных «мягких» к конечным «жестким» условиям. Стехиографическое титрование заключается в согласовании скоростей изменения параметров динамического режима с наблюдаемыми скоростями растворения элементов вещества непосредственно по ходу процесса ДР. Регулировании скорости растворения осушествляется перистальтическими насосами стехиографа, что приводит к необходимому изменению состава и концентрации растворителей непосредственно при растворении вещества. Температура контролируется с помощью термостата. Условия

растворения контролируются вручную и зависят от фактического наблюдаемого процесса растворения.

Условия дифференцирующего растворения показаны на рисунке 11. Растворение начиналось с водного раствора HCl (0.01 M), затем концентрация HCl увеличивалась до 1.2 М и далее до 3 М. После достижения концентрации HCl 3 М в систему добавлялся 3.8 М раствор HF, с одновременным снижением концентрации HCl. В течение первых 20 мин температура постепенно увеличивалась от 20 до 80 °C и до конца эксперимента оставалась неизменной.



Рисунок 11. Условия дифференцирующего растворения для Fe_2O_3 - Al_2O_3 (a) и Cu-Fe_2O_3- Al_2O_3 (б) нанокомпозитов.

Состав образцов определялся с использованием спектральных линий элементов: 324.7 нм для Cu, 238.2 нм для Fe и 308.2 нм для Al с точностью измерения 5% при уровне чувствительности 10⁻³ мкг/мл. Поскольку кислород не может быть определен методом дифференцирующего растворения, стехиометрические формулы соответствующих фаз представлены в их фрагментарной форме без кислорода.

3.9 Температурно-программируемое восстановление СО

ТПВ-СО проводилось с использованием анализатора ChemBET Pulsar TPR/TPD (QuantaChrome Instruments, США). Перед экспериментом каждый образец (~0.07 г) сушили в потоке Не при 150 °C в течение 20 минут. В ходе эксперимента образец

нагревался до 1000 °C с постоянной скоростью приблизительно 20 °C/мин, в качестве восстановителя был использован поток 10% CO/He (скорость потока 20 мл/мин). Концентрацию CO на выходе реактора измеряли детектором по теплопроводности. Чтобы исключить влияние выделяющегося CO₂ на показания детектора, между реактором и детектором была помещена ловушка, содержащая NaOH. Все профили ППВ-CO были нормированы на массу образца.

3.10 Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по методу БЭТ с использованием изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре жидкого азота с помощью автоматической объемной адсорбционной установки ASAP 2400 (Micromeritics Instrument Corp., США).

3.11 Тестирование катализаторов в каталитических установках

3.11.1 Окисление СО в проточной установке

Тестирование катализаторов в реакции окисления СО проводилось в проточной установке, состоящей из реактора, автоматического анализатора содержания газов в пробах, системы автоматического управления и обработки информации и персонального компьютера. Схема установки представлена на рисунке 12.



Рисунок 12. Схема установки: 1 - U-образный реактор, 2 - печь, 3 – ТЕСТ-1.

Каталитические испытания проводили с использованием реактора с неподвижным слоем. Исследуемый образец (фракция 0.25-0.50 мм) сначала разбавляли инертным материалом (кварцевым песком) в соотношении 1:5, затем помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 2.4 мм и длиной 10 мм; высота слоя катализатора составляла 1.35 MM. Перед испытанием, слой с катализатором предварительно прокаливали в потоке реакционной смеси при температуре 400 °C в течение 1 часа и в дальнейшем остужали в потоке N2 и O2 (80 и 20 % соответственно) до комнатной температуры. Во время экспериментов смесь реагентов, содержащая 1.0% СО и 20% О₂ в N₂, пропускалась через реактор с постоянной скоростью потока. Общая часовая объемная скорость газового потока составляла 1.2·10⁵ ч⁻¹. Катализатор нагревали от 30 до 500 °C с постоянной скоростью 5 °C/мин. Для определения CO и CO₂ на выходе из реактора использовали газоанализатор ТЕСТ-1 («Бонер», Россия), оснащенный ИК-оптическим сенсором. Каталитическую активность определяли как температуру, при которой конверсия СО достигала 50% (Т₅₀). Скорость окисления СО определялась на начальном участке кривой в диапазоне конверсии 2-15% по уравнению:

$$W_{CO} = \frac{(C_{CO}^0 - C_{CO})V_0}{m_{\kappa}}$$
(19)

где C_{CO}^{0} – концентрация СО на входе (1%), %, C_{CO} – концентрация СО на выходе, V_0 - суммарный поток газовой смеси, мл/мин, m_{κ} - масса катализатора, г. По полученным значениям скоростей W_{CO} рассчитывали кажущуюся энергию активации (E_a) с использованием уравнения Аррениуса. Методика тестирования воспроизводилась неоднократно. Абсолютная ошибка определения активности составляла 5 °C.

3.11.2 Окисление СО в проточно-циркуляционной установке

Тестирование катализаторов в реакции окисления СО проводилось на проточноциркуляционной каталитической установке «ПЦКУ-1» (ООО «СОЛО», Россия), состоящей из системы формирования потоков газов, реактора, холодильника, сепаратора, системы автоматического управления и обработки информации, основанной на использовании современных технических средств и персонального компьютера. Схема установки представлена на рисунке 13.



Рисунок 13. Схема установки ПЦКУ-1: 1 - реактор, 2 - печь, 3 - циркуляционный насос, 4 - хроматограф, 5 - испаритель, 6 - термостат.

В ходе экспериментов навеска исследуемого образца помещалась в реактор объемом 20 мл, который соединен с циркуляционным насосом в проточноциркуляционный контур. В контур подавался поток исходной реакционной смеси - 1 об.% СО и 1 об.% О₂ в N₂. Скорость потока составляла 100-1000 мл/мин. Температура в слое катализатора для Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов была 220 °C, для Cu-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов – 250 °C. Из контура выходил поток контактной реакционной смеси. Концентрацию СО определяли с помощью многокомпонентного газоанализатора ТЕСТ-1 («БОНЭР», Россия) с оптическими датчиками СО и CO₂. Скорость превращения СО рассчитывали по формуле:

$$W_{CO} = \frac{C_{CO}^0 V_0 - C_{CO} V}{m_{\kappa}}$$
(20)

где C_{CO}^{0} – концентрация СО на входе (1%), C_{CO} – концентрация СО на выходе, %, V_0 - суммарный поток газовой смеси на входе, мл/мин, V - суммарный поток газовой смеси на выходе, мл/мин, m_{κ} - масса катализатора, г.

Ключевым преимуществом проточно-циркуляционного реактора является возможность определения скорости реакции без знания механизма реакции. Удельную скорость реакции при заданной концентрации ключевого компонента в контактной реакционной смеси определяли с помощью типовых кинетических экспериментов [73], суть которых состояла в определении коэффициентов линейной регрессии уравнения:

$$\ln W_{CO} = A \, \ln C_{CO} + B \tag{21}$$

Фактически, путем изменения скорости суммарного потока газовой смеси на входе при фиксированном общем потоке определялись удельные стационарные скорости окисления при достигнутых концентрациях СО на выходе (C_{CO}). Рассчитанные коэффициенты A и B уравнения (21) позволили рассчитать удельную стационарную скорость окисления СО (W^*) при 50% конверсии СО. Ошибка определения скорости в типовом кинетическом эксперименте составляла 10%. Используя Аррениусовскую зависимость константы скорости от температуры, были оценены значения кажущейся энергии активации (E_a).

Для исследования механизма окисления СО скорость окисления СО измеряли в проточно-циркуляционной установке при различных начальных концентрациях потока реакционной смеси (2% СО и 4% O₂, 2% СО и 2% O₂, 2% СО и 1% O₂, 1% СО 4% O₂, 0.5% СО и 2% O₂) в диапазоне температур 170-210 °C. По полученному набору данных $\{W^i; C_{CO}^i, C_{O_2}^i\}$ была оценены параметры формального кинетического уравнения:

$$W = k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) C_{CO}^n C_{O_2}^m$$
(22)

путем минимизации следующей функции:

$$f = \sum_{i=1}^{N} (W_i^{pred} - W_i^{exp})^2$$
(23)

где W_i^{exp} – измеренное зачение скорости окисления СО, W_i^{pred} - рассчитанное зачение скорости окисления СО согласно модели.

Глава 4. Результаты и обсуждение

4.1. Катализаторы на основе оксидов Fe₂O₃-Al₂O₃

4.1.1 Каталитические свойства Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов

Первым этапом работы было исследование физико-химических и каталитических свойств железосодержащих Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов в зависимости от их состава и температуры прокаливания. Прежде всего была рассмотрена серия Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при температуре 700 °C, которые были исследованы в СО в работе [101]. реакции окисления Основные результаты каталитического тестирования Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при температуре 700 °C. приведены на рисунке 14а. Наблюдается немонотонная зависимость температуры 50% конверсии в реакции окисления СО от содержания в них оксида железа. С уменьшением содержания оксида железа от 100 до 82% температура 50% конверсии СО катализаторов падает, при дальнейшем снижении содержания Fe_2O_3 температура начинает увеличиваться. Увеличение содержания Al_2O_3 В катализаторах сопровождается увеличением удельной площади поверхности, измеренной методом низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 14б). Обычно увеличение площади удельной поверхности приводит к увеличению каталитической активности; однако в данном случае, начиная с определенного соотношения в катализаторе Fe₂O₃-Al₂O₃, дальнейшее уменьшение содержания Fe₂O₃ приводит к снижению каталитической активности образцов из-за небольшого количества поверхностно-активных частиц. В результате в работе [101] был определен оптимальный состав $Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторов, прокаленных при температуре 700 °С. Оптимальное массовое соотношение Fe₂O₃ : Al₂O₃ в данных катализаторах, при котором наблюдается максимальное значение каталитической активности, составляет 82 : 18. Данный максимум, по всей видимости, связан с максимумом удельной поверхности активного компонента.



Рисунок 14. Температура достижения 50% конверсии CO (а) и удельная площадь поверхности (б) на катализаторах, прокаленных при 700°С, в зависимости от содержания Fe₂O₃ [101].

Оксид железа является активным компонентом, на котором протекает реакция окисления СО, в то время как оксид алюминия является текстурным промотором. Обычно увеличение температуры прокаливания приводит к увеличению среднего размера частиц и уменьшению удельной площади поверхности, что неблагоприятно влияет на каталитические свойства катализаторов. Поэтому дальнейшим шагом для улучшения каталитических характеристик Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов было уменьшение прокаливания. И действительно, сравнивая активность $Fe_2O_3-Al_2O_3$ температуры катализаторов, прокаленных при температуре 450 и 700 °C, можно заметить, что все катализаторы, прокаленные при 450 °C, более активны, чем катализатор оптимального состава Fe₈₂A₁₈, прокаленный при 700 °С (рисунок 15а, таблица 2). Температура зажигания T₅₀ (температура достижения 50% конверсии CO) Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, полученных при 450 °C, варьируется в диапазоне от 296 до 316 °C [145], тогда как температура зажигания для высокотемпературного катализатора оптимального состава (Fe₈₂A₁₈-700С), измеренная в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, составляет 445 °С [100,101].



Рисунок 15. Конверсия СО в зависимости от температуры реакции (а), температура достижения 50% конверсии СО (T₅₀) на катализаторах, отожженных при 450°C от содержания Fe₂O₃ (б).

Таблица 2. Температура зажигания (T_{50}), измеренная в проточной установке, удельная площадь поверхности (S_{yg}) и скорость окисления СО (W_{220}) нанокомпозитных катализаторов

Катализаторы	T ₅₀ , °C	W ₂₂₀ , 10 ² ·мл·мин ⁻¹ ·м ⁻²	Е _а , кДж/моль	S_{yg} , μ ² /Γ
$\mathrm{Fe}_{100}\mathrm{Al}_{0}$ -450C	296	4.8	69±5	29
$Fe_{90}Al_{10}-450C$	279	4.4	61±5	91
$Fe_{82}A_{18}-450C$	286	2.6	61±5	79
Fe ₇₀ Al ₃₀ -450C	302	1.1	67±5	125
Fe ₅₀ Al ₅₀ -450C	316	0.8	65±5	182
Fe ₈₂ A ₁₈ -700C	445	0.04	91±5	60

Окисление СО представляет собой гетерогенную реакцию, которая протекает на поверхности катализатора. Это означает, что каталитическая активность может зависеть от удельной площади поверхности катализатора. С этой точки зрения каталитическая активность лучше всего характеризуется не температурой зажигания, а скоростью реакции, измеренной при определенной температуре. В таблице 2 представлена скорость реакции окисления СО, измеренная при 220 °C и нормированная на удельную

площадь поверхности катализатора (W₂₂₀). Видно, что удельная скорость реакции монотонно возрастает с содержанием Fe₂O₃. Если считать, что наночастицы оксида алюминия и оксида железа смешаны идеально, можно предположить, что скорость окисления СО определяется главным образом содержанием оксида железа. Однако этот объяснить повышенную активность эффект не может низкотемпературных катализаторов. Высокотемпературный катализатор Fe₈₂Al₁₈-700C обеспечивает W₂₂₀ на два порядка ниже, чем низкотемпературные катализаторы. Более того, была рассчитана энергия активации окисления СО по начальному участку кривых зажигания. Было обнаружено, что окисление CO на низкотемпературных Fe_2O_3 -Al₂O₃ катализаторах характеризуется энергией активации 61-69 кДж/моль. Напротив, окисление СО на катализаторе Fe₈₂Al₁₈-700С протекает с энергией активации 91 кДж/моль (таблица 2). Такие различия в значениях энергии активации, а также различия скорости реакции CO низкотемпературных и высокотемпературных окисления для катализаторов указывают на то, что низкотемпературные и высокотемпературные катализаторы содержат разные активные центры.

4.1.2 Структура и химический состав Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов

Варьирование соотношений компонент катализатора может приводить К изменению фазового состава, а также структуры активных центров катализатора, что, в свою может на активность. Ha рисунке 16 представлены очередь, влиять рентгенограммы Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при 450 и 700 °C. По данным РФА, видно, что во всех образцах присутствует оксид железа, α -Fe₂O₃ (гематит). α -Fe₂O₃ имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой R3c (JCPDS № 330664), катионы Fe³⁺ занимают две трети октаздрических пустот в кислородной плотнейшей упаковке. Пики на рентгенограмме катализатора Fe₅₀Al₅₀-450C, относящиеся к фазе гематита практически отсутствуют, но наблюдается широкий пик вблизи 62-66°, что фазы у-Al₂O₃. На остальных рентгенограммах не было указывает на наличие обнаружено пиков, относящихся к фазе Al₂O₃, что указывает на то, что оксид алюминия образцах находится в основном в аморфном состоянии. Кроме того, на В рентгенограммах низкотемпературных катализаторов наблюдается некоторое увеличение интенсивности между 25° и 40° , что указывает на присутствие аморфных Fe-содержащих фаз. После прокаливания катализаторов при 700 °С это гало исчезает, а
рефлексы гематита становятся более узкими. Средний размер наночастиц гематита, а также другие параметры кристаллической структуры приведены в таблице 3.



Рисунок 16. Рентгеновская дифракция катализаторов Fe₂O₃-Al₂O₃, прокаленных при 450 °C (а) и 700°C (б). Звездочками обозначены рефлексы γ-Al₂O₃.

Для низкотемпературных катализаторов максимальный средний размер гематита (330 Å) наблюдается для катализатора Fe₁₀₀Al₀. кристаллитов Однако мас.% оксида алюминия приводит к почти двукратному добавление даже 10 уменьшению среднего размера наночастиц гематита. В результате размер ОКР Fe₂O₃ монотонно уменьшается с увеличением содержания Al₂O₃ в катализаторах. Этот процесс сопровождается увеличением удельной площади поверхности S_{va} (рисунок 14б). спекания высокотемпературные катализаторы характеризуется немного Вследствие более низким значением S_{уд} и большими значениями ОКР наночастиц гематита.

Следует отметить, что увеличение содержания Al_2O_3 приводит также к уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки ромбоэдрической фазы в составе композита (таблица 3). Это может быть следствием того, что катионы Al^{3+} встраиваются в структуру гематита с образованием твердого раствора (Fe, Al)₂O₃. Поскольку ионный радиус Al^{3+} составляет примерно 0.675 Å, а ионный радиус Fe³⁺ составляет примерно 0.785 Å [146], образование твердого раствора должно сопровождаться уменьшением параметров решетки, что, по-видимому, и происходит в данном случае. Оценка содержания алюминия в решетке Fe₂O₃ на основании правила Вегарда показала, что в твердом растворе примерно 4 ат.% катионов железа замещена катионами алюминия.

Катализаторы	ОКР, Å	$a = b, \mathrm{\AA}$	c,Å	V, Å
$Fe_{100}Al_0-450C$	330	5.036	13.759	302.3
$Fe_{90}Al_{10}-450C$	180	5.024	13.720	299.9
Fe ₈₂ Al ₁₈ -450C	180	5.025	13.724	300.1
Fe ₇₀ Al ₃₀ -450C	160	5.018	13.703	298.8
Fe ₅₀ Al ₅₀ -450C	130	—	_	—
Fe ₁₀₀ Al ₀ -700C	>1500	5.035	13.745	301.8
Fe ₉₀ Al ₁₀ -700C	610	5.030	13.721	300.6
Fe ₈₂ A ₁₈ -700C	460	5.030	13.712	300.0
Fe ₅₀ Al ₅₀ -700C	260	5.017	13.676	298.1

Таблица 3. Размер областей когерентного рассеяния Fe_2O_3 , параметры решетки (a, b, c) и объем элементарной ячейки гематита (V) Fe_2O_3 -Al₂O₃ катализаторов

Катализаторы изучены были с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения В сочетании с энергодисперсионной спектроскопией. Результаты анализа ПЭМ для катализатора Fe₈₂A₁₈-700С представлены на рисунке 17. Согласно ЭДС, в катализаторе присутствует два типа областей, одна область с частицами, обогащенными алюминием, в другой области частицы обогащены железом. В областях, обогащенных железом, наблюдаются хорошо окристаллизованные агломераты частиц размером примерно 500 нм; они состоят из кристаллических блоков размером 20-40 нм (рисунок 17а). Межплоскостное расстояние составляет 0.27 нм, что соответствует плоскости (104) гематита (рисунок 17в). Содержание алюминия в этих областях мало; атомное соотношение Fe:Al варьируется от 97 : 3 до 99 : 1 в различных Области. обогащенные точках анализа. алюминием, демонстрируют атомное

соотношение Fe:Al в диапазоне от 45 : 55 до 15 : 85. В этих областях наблюдаются агломераты размером примерно 500 нм, состоящие из неупорядоченных частиц. В агломератах с высоким содержанием алюминия также наблюдаются включения оксида железа (например, это видно на рисунке 17б).



Рисунок 17. ПЭМ изображения катализатора Fe₈₂A₁₈-700С областей с частицами, обогащенными железом (а, в) и алюминием (б, г). Кружками на рисунке (б) обозначены включения оксида железа.

Для получения дополнительной информации о фазовом составе и распределении катионов Fe и Al в нанокомпозитах на основе оксидов Fe₂O₃-Al₂O₃ был применен метод дифференцирующего растворения [147]. Для катализатора Fe₈₂A₁₈-700C на рисунке 18а показаны кривые растворения железа и алюминия, а также соотношение Fe/(Al + Fe) в зависимости от времени. В течение первых 40 мин преимущественно растворяется алюминий, а затем (40-120 мин) наблюдается в основном растворение железа. Временной профиль стехиограмм содержит линейные участки с постоянными

молярными соотношениями Fe/(Al + Fe) = 0.11 и 0.95. Наличие участков с постоянным соотношением элементов свидетельствует об образовании фаз с определенным составом. Линейные фрагменты стехиограмм указывают на образование фаз Fe_{0.11}Al_{0.89} и Al_{0.05}Fe_{0.95}. Фаза Fe_{0.11}Al_{0.89} растворяется в течение 5-40 мин, ее содержание составляет 14.5 мас.%; фаза Al_{0.05}Fe_{0.95} растворяется далее в течение 40-120 мин, ее содержание составляет 81.7 мас.%.



Рисунок 18. Кривые растворения железа и алюминия катализатора $Fe_{82}A_{18}$ -700С в зависимости от времени, соотношение $Fe/(Fe + Al) Fe_{82}Al_{18}$ (а). Кривые растворения для фаз $Fe_{0.11}Al_{0.89}$, $Al_{0.05}Fe_{0.95}$ и Fe_1 (б).

После вычитания фаз Fe_{0.11}Al_{0.89} и Al_{0.05}Fe_{0.95} из кинетических кривых растворения Al и Fe идентифицируется третья фаза Fe₁ (рисунок 18б). Фаза Fe₁ включает только катионы Fe; они растворяются в течение 80-110 мин, содержание фазы 3.8 мас.%. Эта фаза, вероятно, соответствует Fe₂O₃, образующемуся из-за неполного взаимодействия компонентов в процессе синтеза катализатора. Фаза Al_{0.05}Fe_{0.95} коррелирует со структурой твердого раствора Fe-Al на основе Fe₂O₃, наблюдаемая также методом рентгеновской дифракции. Соотношение катионов Al:Fe = 0.04, полученное на основании изменения параметров решетки методом РФА, что хорошо согласуется с данными дифференцирующего растворения (Al:Fe = 0.05). Фаза Fe_{0.11}Al_{0.89} (по данным дифференцирующего растворения) соответствует высокодисперсному оксиду алюминия, который наблюдался также с помощью метода ПЭМ (рисунок 17б, г). Пики импульсов на кривых растворения показывают присутствие большого количества частиц с очень маленьким размером.

Результаты исследования методом ИК спектроскопии свидетельствуют, что $Fe_2O_3-Al_2O_3$, прокаленные 700 °C, катализаторы на основе при температуре представляют собой оксид железа со структурой подобной структуре протогематита (рисунок 19а). На это указывает присутствие значительно большего количества полос поглощения в области спектра 700-400 см⁻¹, чем в хорошо окристаллизованном гематите (α-Fe₂O₃) [148]. Полосы поглощения в районе 600-650 см⁻¹ характерны ДЛЯ тетраэдрической координации атомов железа в структурах оксидов железа. Присутствие в катализаторе части ионов железа с квазитетраэдрической координацией может благотворно влиять на каталитическую активность в окислении СО [149,150]. То есть в структуре образца без добавления оксида алюминия часть ионов железа имеет более низкую симметрию кислородного окружения ионов железа. При добавлении оксида алюминия интенсивность ИК-спектров уменьшается, а полосы поглощения сдвигаются в высокочастотную область, происходит аморфизация катализаторов и образование взаимных твердых растворов (Fe,Al)₂O₃, обогащенных либо алюминием, либо железом. При большом содержании алюминия (30 и 50 мас.%) меняется форма ИК-спектров, что объясняется увеличением степени аморфизации частиц оксида железа. С увеличением содержания в катализаторах оксида алюминия растет доля частиц, обогащенных алюминием, в которых по данным ПЭМ также присутствуют атомы железа. Как фаза у- Fe_2O_3 (маггемит), так и γ -Al₂O₃ имеют дефектную решетку шпинели, поэтому легко могут образовывать твердые растворы γ-(Fe,Al)₂O₃ на основе высокодисперсного оксида алюминия, поэтому в образце Fe₅₀Al₅₀-700C вероятно появление фазы γ-Fe₂O₃. Катионы в шпинельной структуре могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты в плотнейшей упаковке. Однако по данным РФА в образце Fe₅₀Al₅₀-700C фазы у-Fe₂O₃ не наблюдалось. По-видимому, размер частиц фазы у-Fe₂O₃ слишком мал, чтобы данную фазу можно было обнаружить методом РФА.



Рисунок 19. ИК спектры серии нанокомпозитных Fe_2O_3 - Al_2O_3 , прокаленных при 700°C (а) и $Fe_{82}A_{18}$ -450C и $Fe_{82}A_{18}$ -700C (б) катализаторов.

Из сопоставления спектральных кривых образцов Fe₈₂A₁₈, прокаленных при температуре 450 и 700 °С (рисунок 19б), видно, что относительная интенсивность полос поглощения в области 950-650 см⁻¹, принадлежащая γ-Al₂O₃, после прокаливания образца при температуре 700 °С увеличивается. Кроме того, центр тяжести полосы поглощения при 447 см⁻¹ смещается на 10 см⁻¹ в низкочастотную область и приближается к его положению в α -Fe₂O₃ (434 см⁻¹). Это свидетельствует о том, что при прокаливании образца алюминий частично выходит из структуры оксида железа, что приводит уменьшению доли ИОНОВ железа с тетраэдрической координацией. К Возможно, ионы железа в тетраэдрической координации определяют более высокую каталитическую активность протогематита, отмеченную в работе [151]. Однако ИК идентифицировать анализировать спектроскопия позволяет И качественно функциональные группы, но количественный анализ затруднен необходимостью знания зависимости интенсивности полос в спектре от концентрации вещества в образце. Таким образом, изучение исследуемых катализаторов методом ИК спектроскопии показывает наличие в образцах оксида железа со структурой подобной структуре протогематита,

обусловленного квазитетраэдрической координацией атомов железа. Степень кристалличности и структура катализаторов в значительной степени зависит от соотношения в них железа и алюминия.

Химическое состояние железа в нанокомпозитных Fe_2O_3 -Al₂O₃ катализаторах исследовали методом РФЭС. Соответствующие Fe2*p* спектры представлены на рисунке 20. Спектры содержат два интенсивных пика на 711.2 и 724.9 эВ и два слабых пика на 719.5 и 733.2 эВ. Интенсивные пики относятся к спин-орбитальному дублету $Fe2p_{3/2} - Fe2p_{1/2}$, в то время как менее интенсивные пики являются сателлитами. Согласно литературным данным [5,152,153], железо в металлическом состоянии, FeO и Fe₂O₃ характеризуется энергией связи $Fe2p_{3/2}$ в диапазонах 706.3-706.9, 709.1-710.7 и 710.6-711.5 эВ соответственно. В спектрах металлического железа и Fe₃O₄ нет сателлитов, в то время как в спектрах FeO и Fe_2O_3 сателлиты присутствуют и имеют энергию связи в районе 5.7 и 8.1-8.3 эВ выше, чем пик Fe2 $p_{3/2}$.



Рисунок 20. Нормированные РФЭС спектры Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при 450 °С (а) и 700 °С (б).

В спектрах исследуемых катализаторов энергия связи $Fe2p_{3/2}$ равна 711.2 эВ, а также присутствует четкий сателлит на 719.5 эВ, из чего можно сделать вывод, что

железо, как в низкотемпературных, так и в высокотемпературных катализаторах находится в состоянии Fe³⁺. Получается, что ни присутствие оксида алюминия в составе катализаторов, ни температура прокаливания не влияет на зарядовое состояние железа.

Таблица 4. Атомные отношения элементов на поверхности Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при 450 и 700 °C, полученные на основании данных РФЭС

Катализаторы	[Fe]/[Al]	Катализаторы	[Fe]/[Al]
$Fe_{100}Al_0-450C$	—	$Fe_{100}Al_0-700C$	-
$Fe_{90}Al_{10}-450C$	1.34	$Fe_{90}Al_{10}$ -700C	0.94
$Fe_{82}Al_{18}-450C$	0.43	$Fe_{82}A_{18}$ -700C	0.54
Fe ₇₀ Al ₃₀ -450C	0.41	Fe ₇₀ Al ₃₀ -700C	0.47
Fe ₅₀ Al ₅₀ -450C	0.28	Fe ₅₀ Al ₅₀ -700C	0.26

Следует отметить, что активность катализаторов немонотонно зависит от содержания оксида железа (рисунок 15б). Наиболее активными являются катализаторы, содержащие приблизительно 90 мас.% оксида железа. Это можно объяснить тем, что на поверхности катализатора присутствуют не только частицы активного оксида железа, но и частицы оксида алюминия, которые не участвуют в окислении СО. Долю поверхности занятой оксидом железа (W_{Fe}) можно рассчитать на основе данных РФЭС (W_{Fe}) по следующей формуле:

$$W_{Fe} = \frac{[Fe]/[Al]}{1 + [Fe]/[Al]}$$
(24)

где [Fe] и [Al] являются относительными атомными концентрациями Fe и Al, соответственно, определенными с помощью данных РФЭС (таблица 4). Если принять во внимание долю поверхности занятой оксидом железа, тогда максимальная скорость окисления CO будет наблюдаться на катализаторах, содержащих 80-90 мас.% Fe₂O₃ (рисунок 21) [145].



Рисунок 21. Кривые зависимости удельной скорости реакции окисления СО на низкотемпературных Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах, измеренной при 220 °C, нормированной на S_{уд} и W_{Fe}, от содержания Fe₂O₃.

Добавление оксида железа алюминием приводит к увеличению удельной поверхности и, соответственно, к увеличению каталитической активности в окислении СО. Согласно данным рентгеновской дифракции, добавление Al в катализатор приводит к значительному уменьшению размера частиц оксида железа (таблица 3). С одной стороны, природа этого эффекта связана с включением катионов алюминия в объемную решетку Fe_2O_3 , что подтверждается изменением объема решетки, смещением полос колебаний в ИК-спектрах и обнаруживается непосредственно по данным ЭДС и ДР. Вероятно, образование частиц оксида алюминия вблизи оксида железа блокирует контакт между частищами оксида железа и предотвращает их агломерацию и спекание в процессе сингеза, как в случае Cr_2O_3 [154]. С другой стороны, анализ ПЭМ показывает присутствие неупорядоченных частиц Al_2O_3 , содержащих катионы железа, а по данным ИК-спектроскопии с увеличением содержания в образцах оксида алюминия образуется высокодисперсная фаза γ -(Fe,Al)₂O₃.

Чтобы сравнить способность к восстановлению катализаторов Fe₈₂Al₁₈, прокаленных при 450 и 700 °C, был использован метод ТПВ-СО (рисунок 22). Как видно из рисунка 22, кривая ТПВ высокотемпературного катализатора демонстрирует три области поглощения СО: острый пик с максимумом при 426 °C со слабым плечом при

низких температурах и двумя широкими пиками при 590 и 790 °C. Эти пики связаны с восстановлением гематита с образованием промежуточных фаз (Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow FeO \rightarrow Fe) [155-157]. Восстановление Fe₃O₄ до металлического железа представляет собой комбинацию двух одностадийных реакций Fe₃O₄ \rightarrow FeO и FeO \rightarrow Fe, которые могут протекать параллельно [157].



Рисунок 22. Кривые ТПВ-СО нанокомпозитов Fe₂O₃-Al₂O₃, прокаленных при 450 и 700 °C. Профили ТПВ нормированы на массу образца.

Кривая ТПВ низкотемпературного катализатора имеет аналогичную форму, но все пики смещены в сторону более низких температур. Более того, первый острый пик более интенсивное имеет гораздо плечо при низких температурах. Можно предположить, восстановлением ЧТО ЭТО плечо связано с высокодисперсных железосодержащих частиц. Доля высокодисперсных частиц в низкотемпературном катализаторе выше, чем в высокотемпературном катализаторе (рисунок 16), что может быть причиной более высокой активности нанокомпозитов, прокаленных при 450 °C. К тому же, первый острый пик на кривой ТПВ низкотемпературного катализатора, который соответствует восстановлению гематита до магнетита, имеет максимум при 390 °C, что указывает на то, что низкая температура прокаливания улучшает способность Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитов к восстановлению. Этот эффект, вероятно, связан с меньшим размером наночастиц гематита и их высокой дефектностью (таблица 3156).

Общий расход СО для катализаторов составил 2.8-2.9 моль СО на моль Fe_2O_3 . Эти значения соответствуют почти стехиометрическому восстановлению Fe^{3+} до Fe^{0} .

Таким образом, были исследованы фазовый состав, морфология и зарядовое состояние Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов при варьировании соотношения компонент с разной температурой прокаливания. Однако не было обнаружено существенных различий между высокотемпературными и низкотемпературными нанокомпозитными Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторами. К сожалению, РФЭС дает информацию исключительно о зарядовом состоянии железа на поверхности образца Fe³⁺. В свою очередь, метод РФА может идентифицировать только хорошо окристаллизованные Fe-содержащие фазы. Однако, данные ПЭМ, ДР и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в катализаторах может присутствовать небольшое количество кластеров, содержащих Fe³⁺ ионы, либо наночастиц, а также некоторых других дефектных структур, которые не могут быть идентифицированы с помощью РФЭС и РФА. Чтобы всё-таки определить причину сильного влияния температуры прокаливания нанокомпозитов на каталитические свойства, были проведены дополнительные исследования с помощью Мёссбауэровской спектроскопии ⁵⁷Fe [145]. Мёссбауэровская спектроскопия является прекрасным методом, чувствительным к состоянию окисления железа И его координационному окружению [158].

Мёссбауэровские спектры образцов Fe₈₂A₁₈-450С и Fe₈₂A₁₈-700С представлены на рисунке 23. Спектры представляют собой суперпозицию магнитной и парамагнитной составляющих, которые выражаются двумя зеемановскими секстетами (S1 и S2) и двумя квадрупольными дублетами (D1 и D2), соответственно. Сверхтонкие параметры представлены в таблице 5. Наличие нескольких локальных максимумов указывает на существование нескольких неэквивалентных форм железа в образце.



Рисунок 23. Мёссбауэровские спектры катализаторов $Fe_{82}A_{18}$ -450С (а) и $Fe_{82}A_{18}$ -700С (б).

Результаты Мёссбауэровской спектроскопии подтверждают наличие фазы α -Fe₂O₃ в образцах. Обычно гематит представляется одним секстетом. Второй секстет в Мёссбауэровских спектрах также отражает фазу гематита, но, по всей видимости, хуже кристаллизованную и имеющую неоднородности с точки зрения магнитного окружения железа, о чем свидетельствует увеличенные ширины максимумов. Вероятно, вторая дефектная фаза гематита соответствует твердому раствору (Al, Fe)₂O₃. Как было отмечено выше, наличие твердого раствора (Al, Fe)₂O₃ было также подтверждено методами РФА, дифференцирующего растворения и ИК-спектроскопией. Замещение части катионов Fe³⁺ на Al³⁺ в гематите может приводить к уменьшению магнитной восприимчивости. Несмотря на то, что методами РФА, РФЭС не было обнаружено других железосодержащих фаз, кроме гематита, результаты Мёссбауэровской спектроскопии чётко указывают на наличие дополнительной железосодержащей фазы, отличной от гематита.

Таблица 5. Сверхтонкие параметры, полученные из Мёссбауэровских спектров: изомерный сдвиг (δ) относительно α -Fe при комнатной температуре; магнитное сверхтонкое поле ядра ⁵⁷Fe (H_{hf}); квадрупольное расщепление (QS); полная ширина на половине высоты Мёссбауэровской линии (*FWHM*); неоднородность магнитного окружения атомов железа в структуре гематита (dH); относительная заселенность позиций железа (S).

	<i>δ</i> , ±0.005 мм/с	H _{hf} , ±10 кЭ	<i>QS</i> , ±0.02 мм/с	<i>FWHM</i> , ±0.06 мм/с	<i>dH</i> , ±0.02 мм/с	S, ±3%	Фазы	
Fe ₈₂ A	Fe ₈₂ Al ₁₈ -450C							
S 1	+0.370	491	-0.44	0.46	0.344	25	α -(Al,Fe) ₂ O ₃	
S2	+0.377	513	-0.44	0.30	0.078	55	$\alpha\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}(1)$	
D1	+0.333	_	1.12	0.54	—	10	$Fe_2O_3^*$	
D2	+0.344	—	0.69	0.43	—	10	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	
Fe ₈₂ Al ₁₈ -700C								
S 1	+0.376	508	-0.44	0.30	0.185	55	$\alpha\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}(2)$	
S2	+0.375	517	-0.43	0.26	0	35	$\alpha\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}(3)$	
D1	+0.297	—	1.10	0.70	_	5	$Fe_2O_3^*$	
D2	+0.315	_	0.81	0.53	_	5	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	

В спектрах помимо двух зеемановских секстетов наблюдается наличие двух квадрупольных дублетов, которые соответствуют Fe^{3+} в составе высокодисперсных частиц железа (< 15 нм), т.е. когда ионы Fe^{3+} находятся в сильно разбавленном состоянии в диамагнитной матрице (например, в Al_2O_3) [71,159]. При концентрациях порядка 0,1% ионы железа можно считать изолированными парамагнитными

примесями, не участвующими в спин-спиновых взаимодействиях. Действительно, методом ПЭМ были обнаружены аморфные частицы Al_2O_3 , модифицированные катионами железа, а по результатам ДР была идентифицирована фаза $Fe_{0.11}Al_{0.89}$, что, вероятно, соответствует твердому раствору Fe в Al_2O_3 . С другой стороны в литературе встречаются работы [3,160,161], посвящённые изучению формирования гематита из гидратированных окислов железа. Причиной наблюдаемых парамагнитных дублетов может являться наличие примесных фаз, таких как акагенит (β-FeOOH) и ферригидрит (Fe₂O₃·5H₂O). Поскольку известно, что разрушение гётита (α-FeOOH) происходит около 300 °C, то такой фазы не может существовать после обработки при 450 и 700 °C. Парамагнитные дублеты (рисунок 23) соответствуют высокодисперсным формам оксида железа (Fe³⁺) Fe₂O₃* и гидратированным оксидам железа β-FeOOH либо Fe₂O₃·5H₂O.

В соответствии с этими исследованиями железо содержится в образцах в виде гематита (α -Fe₂O₃), твердого раствора твердого раствора α -(Al, Fe)₂O₃, высокодисперсных частиц Fe₂O₃ размером < 15 нм (Fe₂O₃*) и гидратированных оксидов железа (β -FeOOH, Fe₂O₃·nH₂O).

Можно полагать, что некоторые дефекты в нанокомпозитных Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах могут влиять на их каталитические свойства. Оценивая содержание фаз а-Fe₂O₃, α-(Al, Fe)₂O₃, Fe₂O₃*, β-FeOOH и Fe₂O₃ · nH₂O в нанокомпозитных катализаторах по полуширине резонансной ЛИНИИ *S* (таблица 5), можно обнаружить, что низкотемпературный нанокомпозит состоит ИЗ 55% хорошо кристаллизованных наночастиц гематита (α-Fe₂O₃-(1)), 25% сильно дефектных наночастиц гематита (α-(Al, Fe)₂O₃) и 20% высокодисперсных или гидратированных оксидов железа. В отличие от этого, высокотемпературный нанокомпозит не содержит сильно дефектного гематита, и, кроме того, общее количество высокодисперсных или гидратированных оксидов железа составляет всего 10%. Это означает, что катализаторы, прокаленные при 450 °C, содержат большое количество гематита с высокой степенью дефектности, ЧТО обеспечивает ИХ повышенную каталитическую активность при окислении CO. Гидратированные оксиды железа также могут обеспечивать повышенную каталитическую активность. Прокаливание при 700 °С приводит к отжигу дефектов, и в результате катализатор Fe₈₂A₁₈-700С проявляет более низкую активность в окислении CO.

По результатам Мёссбауэровской спектроскопии выявлено две самостоятельных фазы в образцах: гематит и гидратированный оксид железа (акагенит или ферригидрит), доля которого уменьшается с повышением температуры прокаливания с 20 до 10%. Увеличение температуры обработки приводит к тому, что сверхтонкие параметры спектров становятся каноническими для гематита ($H_{hf} = 517$ кЭ). Образец Fe₈₂A₁₈-700С не содержит сильно дефектного гематита.

В итоге исследований локальной структуры и химического состава серии Fe₂O₃-Al₂O₃ композитных катализаторов было установлено, что Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторы состоят из наночастиц Fe₂O₃ со специфической дефектной структурой, подобной протогематиту и аморфного Al₂O₃. Катионы Al³⁺ частично растворяются в решетке Fe_2O_3 , образуя твердый раствор (Fe, Al)₂O₃. С образованием твердого раствора (Fe, $Al)_2O_3$ каталитическая активность увеличивается. При дальнейшем увеличении содержания оксида алюминия в образцах (30-50 мас.%) происходит образование высокодисперсной фазы у-Fe₂O₃, за счет чего уменьшается каталитическая активность нанокомпозитов. Во всех катализаторах железо находится в состоянии Fe³⁺. Однако нанокомпозитных Fe₂O₃-Al₂O₃ оксидных каталитические свойства катализаторов, полученных плавлением нитратов железа и алюминия, сильно зависят от температуры прокаливания. Результаты Мёссбауэровской спектроскопии указывают на то, что снижение температуры прокаливания улучшает каталитические свойства Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитных катализаторов за счет присутствия низкотемпературных В катализаторах гидратированных оксидов железа и высокодефектных наночастиц гематита. Эти дефектные фазы обеспечивают повышенную активность низкотемпературных катализаторов окислении CO. Повышение В температуры прокаливания приводит к отжигу дефектов и частичному разложению гидратированных оксидов железа.

4.2. Катализаторы на основе оксидов CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃

4.2.1 Каталитические свойства CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов

Для увеличения каталитической активности были синтезированы катализаторы с добавкой оксида меди с тем же соотношением $Fe_2O_3:Al_2O_3 = 82:18$, содержащие 3, 5, 8 и 10 мас.% СиО (таблица 1). В работах [100,101] было установлено, что введение меди в

Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор приводит к существенному увеличению активности. Результаты каталитических испытаний в проточном реакторе показали, что добавление меди приводит к уменьшению температуры зажигания (таблица 6, рисунок 24). Минимальная температура зажигания (190 °C) наблюдалась при окислении CO на катализаторе, содержащем 5 мас.% CuO (Cu₅Fe₇₈Al₁₇).

Таблица 6. Температура зажигания (T₅₀) и удельная площадь поверхности (S_{уд}) нанокомпозитных катализаторов

Катализаторы	T ₅₀ , °C	$S_{yд}$, $M^2/Γ$
$Fe_{82}Al_{18}$ -700C	275	60
$Cu_3Fe_{79}Al_{18}$	205	65
$Cu_5Fe_{78}Al_{17}$	190	60
$Cu_8Fe_{75}Al_{17}$	199	57
$\mathrm{Cu}_{10}\mathrm{Fe}_{74}\mathrm{Al}_{16}$	220	55



Рисунок 24. Зависимость температуры зажигания (T₅₀) в реакции окисления CO на CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитах в зависимости от содержания CuO [34,101].

В рамках данной работы были проведены дополнительные кинетические исследования наиболее активных Fe₂O₃-Al₂O₃ и CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитов в проточно-циркуляционном реакторе [34]. Установлено, что скорость окисления СО при 250 °С на катализаторе $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ в 260 раз превышает скорость окисления СО на катализаторе Fe₈₂Al₁₈ (таблица 7). Зависимости скорости окисления СО при 50% конверсии от температуры в координатах Аррениуса для исследуемых катализаторов представлены на рисунке 25. Наблюдается линейная зависимость lnW* от 1/T, что позволяет оценить величину кажущейся энергии активации. Для катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ кажущаяся энергия активации составляет 88 кДж/моль. Для катализатора Fe82Al18 наблюдается существенно большая энергия активации – 102 кДж/моль, что указывает на то, что введение меди приводит к изменению природы активных центров, при этом удельная поверхность образцов с разным содержанием CuO варьируется незначительно.

Таблица 7. Результаты кинетических исследований катализаторов $Fe_{82}Al_{18}$ и $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ в проточно-циркуляционном реакторе: порядки реакции, кажущаяся энергия активации (E_a) и скорость окисления CO при 250 °C нормированная на удельную поверхность катализаторов (W^*_{250})

L'ara ava ara n	Порядок	Порядок	E _a ,	$10^7 \cdot W_{250}^*$	
катализатор	реакции по СО	реакции по О2	кДж/моль	моль·м ⁻² ·с ⁻¹	
Fe ₈₂ Al ₁₈	1.11	0	102±8	0.35±0.03	
Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇	1.10	0	88±6	91±9	



Рисунок 25. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления СО от обратной температуры для катализаторов Fe₈₂Al₁₈ (1) и Cu₅Fe₇₈Al₁₇ (2).

Для исследования механизма окисления СО на данных катализаторах была измерена скорость окисления СО в проточно-циркуляционной установке при различных начальных концентрациях потока реакционной смеси в диапазоне температур 170-210 °С. Было установлено, что скорость окисления СО практически не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе в диапазоне концентраций O_2 1-4%, т.е. порядок по кислороду при протекании реакции на обоих катализаторах близок к нулевому; при этом порядок по СО равен 1.10-1.11. Эти данные сопоставимы с данными, полученными для $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ при окислении СО [107]. Это дает основание предположить, что окисление СО на Fe_2O_3 -Al₂O₃ и CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах осуществляется по механизму типа Марса-ван Кревелена.

В результате кинетических испытаний было установлено, что добавка даже 5 мас.% оксида меди к Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализатору приводит к существенному увеличению активности катализатора. Модифицированный катализатор значительно активнее Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторов, и не уступает по активности используемым в настоящее время промышленным катализаторам (температура достижения 50% конверсии CO для катализатора ЩКЗ-1 (6.5 мас.% Cr_2O_3 и 3.5 мас.% CuO / Al_2O_3) составляет 240 °C [7]). Порядок по кислороду при протекании реакции окисления CO близок к нулевому; при этом порядок по CO близок к первому.

4.2.2 Структура и химический состав CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов

Как и в случае Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, на рентгенограммах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ мас.% катализаторов содержанием 3-10 оксида меди наблюдаются с пики, соответствующие Fe_2O_3 со структурой гематита, пр. гр. $R\overline{3}c$ (PDF 330664) (рисунок 26). кристаллическим рефлексы, соответствующие Дополнительные медьсодержащим фазам, были обнаружены в образце с содержанием 8-10 мас.% оксида меди. Дополнительные пики на рентгенограмме соответствуют смешанному оксиду (Cu, Al, Fe)₃O₄ со структурой шпинели, пр. гр. Fd3m, значение параметра решетки которого составляет 8.333 Å и находится между параметром решетки для CuFe₂O₄ (8.400 Å, ICSD 39132) и AlFe₂O₄ (8.204 Å, ICSD 86571). Такая же структура характерна для фаз γ-Al₂O₃ и *γ*-Fe₂O₃.



Рисунок 26. Дифрактограммы нанокомпозитных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов с различным содержанием оксида меди.

Согласно данным ЭДС, в случае $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ также наблюдаются области, обогащенные Al и Fe (рисунок 27а). На ПЭМ изображениях в агломератах с высоким содержанием железа видны неупорядоченные частицы с размерами 10-40 нм и межплоскостным расстоянием 0.36 нм, что соответствует плоскости (102) структуры гематита Fe₂O₃ (рисунок 27в). Результаты ЭДС показывают, что область с высоким содержанием железа содержит 79, 12 и 9 ат.% Fe, Cu и Al соответственню (рисунок 27а). В области, обогащенной алюминием, агломераты содержат 5, 37 и 58 ат.% Fe, Cu и Al соответственно. В этой области наблюдаются частицы размером 5-10 нм с морфологией, близкой к γ -Al₂O₃ (рисунок 27б). Согласно анализу ЭДС, можно сделать вывод, что медь в основном локализована в областях, с высоким содержанием алюминия.



Рисунок 27. ПЭМ изображения катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇.

Результаты дифференцирующего растворения показывают, что медь находится в нескольких состояниях в составе катализатора: CuO (~34 мас.%) и в составе тройных

оксидов Cu-Fe-Al (~66 мас.%) [147]. Видно, что медь растворяется одновременно с алюминием (рисунок 28). Для наглядности построены кинетические кривые в зависимости от степени растворения алюминия, а также мольные доли Cu/(Cu+Al) и Fe/(Fe+Al) (рисунок 28б). На кривых Cu/(Cu+Al) и Fe/(Fe+Al) можно выделить линейные участки с постоянными молярными соотношениями Cu/(Cu+Al) = 0.17 и 0.10, Fe/(Fe+Al) = 0.05 и 0.17, что соответствует двум группам стехиометрических составов: Cu_{0.16}Fe_{0.04}Al_{0.80}, и Cu_{0.08}Fe_{0.15}Al_{0.77}. Результаты дифференцирующего растворения показывают, что медь в основном находится в оксиде, обогащенном алюминием, что согласуется с данными ПЭМ.



Рисунок 28. Кривые растворения железа и алюминия в зависимости от времени, соотношение $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$. Fe/(Fe+Al) $Fe_{82}Al_{18}$ (a). Кривые растворения для фаз $Fe_{0.11}Al_{0.89}$, $Al_{0.05}Fe_{0.95}$ и Fe_1 (б).

Для катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ данные дифференцирующего растворения так же, как в случае Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, указывают на присутствие Fe-Al фаз с соотношением Fe:Al, приблизительно равным 0.95 : 0.05 в количестве 52.6-44.8 мас.%. Наблюдается значительное увеличение содержания фазы Fe₁ с 3.8 до 13.1–27.9 мас.% по сравнению с катализатором Fe₈₂Al₁₈. По-видимому, добавление меди в катализатор приводит к преимущественному взаимодействию меди с Al-содержащей фазой. В результате количество алюминия, способного реагировать с Fe-содержащей фазой, уменьшается.

Для проверки восстанавливаемости $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторов был выполнен анализ ТПВ-СО (рисунок 29) [162]. Кривая ТПВ-СО объемного СиО состоит из одного широкого пика между 310-540 °C, который связан с восстановлением CuO до металлической меди. Для Fe₂O₃ существует три области поглощения CO: острый °C низкотемпературный максимумом при 405 пик с И два широких высокотемпературных пика, расположенных при 440-620 и 620-1000 °C, соответственно. Первый пик связан с восстановлением гематита (Fe₂O₃) до магнетита (Fe₃O₄); второй и третий пики с большим расходом СО объясняются восстановлением магнетита до FeO и FeO до Fe [155-157].



Рисунок 29. Кривые ТПВ-СО нанокомпозитов на основе Cu-Fe₂O₃-Al₂O₃ в сравнении с CuO и Fe₂O₃.

Кривая ТПВ-СО катализатора Fe₈₂Al₁₈ имеет аналогичную форму, однако низкотемпературный пик в этом случае сдвигается до 390 °C. Добавление Си приводит к появлению пика при 180 °C и смещению следующего пика в сторону более низких температур. Кривая TIIB-CO катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ содержит два резких низкотемпературных пика при 180 и 360 °C. Первый пик может быть отнесен к восстановлению высокодисперсных частиц CuO по поверхности катализатора [163-165]. Поскольку на поверхности катализатора присутствуют высокодисперсные частицы CuO, их восстановление начинается при температуре значительно ниже, чем температура объемного восстановления CuO. Следующий пик при 360 °C обусловлен сложным

процессом, который включает одновременное восстановление объемных оксидов Cu (II) и Fe (III). Максимум этого пика наблюдается при более низкой температуре, чем температура восстановления объемных CuO и Fe₂O₃. Это означает, что добавление Cu улучшает восстанавливаемость оксида железа (III).

Аналогичный синергетический эффект наблюдался для биметаллических Ni-Cu которых добавление Си приводит к снижению температуры катализаторов, В восстановления оксида никеля [92]. Можно предположить, что в катализаторах сперва восстанавливается CuO до металлической меди, что облегчает восстановление Fe₂O₃. Кривая TIIB-CO катализатора $Cu_{10}Fe_{74}Al_{16}$ выглядит аналогично кривой для катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$. Интенсивность первого низкотемпературного пика уменьшается, что указывает на присутствие на поверхности катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ большего количества высокодисперсных частиц CuO, чем на поверхности катализатора Cu₁₀Fe₇₄Al₁₆ или на влияние включение атомов Cu в фазу шпинели, наличие которой наблюдалось методом РФА (рисунок 26).

Для CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов был проведен анализ методом РФЭС. Относительные атомные концентрации элементов, определенные с помощью РФЭС, представлены в таблице 8. Можно видеть, что атомные отношения [Fe]/[Al] близки к 0.21-0.22 для всех катализаторов. Это означает, что поверхностное распределение катионов железа и алюминия не изменяется с увеличением содержания меди. Также видно, что атомное отношение [Cu]/[Al] увеличивается с увеличением содержания меди, достигает максимума для катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ и уменьшается при дальнейшем увеличении содержания меди. Следует отметить, что максимальное атомное отношение [Cu]/[Al]катализаторам, продемонстрировавшим соответствует самую низкую температуру зажигания; кроме того, атомное отношение [Cu]/[Al] коррелирует с температурами зажигания (таблица 6).

Принимая во внимание, что РФЭС является поверхностно-чувствительным методом, можно предположить, что уменьшение атомного отношения [Cu]/[Al] в катализаторах $Cu_8Fe_{75}Al_{17}$ и $Cu_{10}Fe_{74}Al_{16}$ обусловлено образованием крупных наночастиц со шпинельной структурой $Cu_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$, появление которых было зарегистрировано также с помощью метода РФА.

Катализаторы	[Fe]/[Al]	[Cu]/[Al]	[Cu]/[Cu+Fe+Al]
$\mathrm{Fe}_{82}\mathrm{Al}_{18}$	0.22	0.00	0.00
$Cu_3Fe_{79}Al_{18}$	0.20	0.15	0.11
$Cu_5Fe_{78}Al_{17}$	0.20	0.25	0.18
$Cu_8Fe_{75}Al_{17}$	0.20	0.24	0.16
$Cu_{10}Fe_{74}Al_{16}$	0.20	0.19	0.14

Таблица 8. Атомные соотношения элементов в приповерхностном слое исходных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов.

На рисунке 30а приведены спектры Fe2*p* катализаторов Fe₈₂Al₁₈, Cu₅Fe₇₈Al₁₇ и Cu₁₀Fe₇₄Al₁₆. Спектры Fe2*p* содержат два интенсивных пика Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2} на 711.1 и 724.8 эВ и два сателлита на 719.7 и 733.4 эВ, которые соответствуют пикам Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2}. Согласно литературным данным [5,152,153], форма спектров Fe2*p* исследуемых катализаторов и энергия связи пика Fe2*p*_{3/2} характерны для железа в состоянии Fe³⁺.



Рисунок 30. РФЭС спектры Fe2p (а) и Cu2p (б) катализаторов Fe $_{82}$ Al $_{18}$, Cu $_5$ Fe $_{78}$ Al $_{17}$ и Cu $_{10}$ Fe $_{74}$ Al $_{16}$. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Al2p.

Спектры Cu2*p* катализаторов Fe₈₂Al₁₈, Cu₅Fe₇₈Al₁₇ и Cu₁₀Fe₇₄Al₁₆ представлены на рисунке 306. Форма спектров Cu2*p* и энергия связи Cu2*p*_{3/2} указывают на то, что медь также находится в окисленном состоянии. Спектры Cu2*p* имеют два интенсивных пика Cu2*p*_{3/2} и Cu2*p*_{1/2} на 934.4 и 954.4 эВ и два широких «shake-up» сателлита при 942.3 и 962.8 эВ. Наличие «shake-up» сателлитов характерно для меди в состоянии Cu²⁺, они возникают в спектрах Cu2*p* за счет наличия незаполненной *d*-орбитали, что возможно только для *d*⁹ конфигурации меди [165-169]. Для этой конфигурации также должно наблюдаться и мультиплетное спин-спиновое расщепление. В случае Cu¹⁺ и Cu⁰ «shakeup» сателлиты отсутствуют. Высокая энергия связи Cu2*p*_{3/2}, а также наличие интенсивных «shake-up» сателлитов указывают на то, что медь в основном находится в состоянии Cu²⁺.

Для получения более детальной информации о структуре катализаторы были исследованы методами XANES и EXAFS. В отличие от дифракционных методов, методы спектроскопии рентгеновского поглощения дают возможность определять строение наноматериалов и аморфных тел. На рисунке 31a приведены XANES спектры *K*-края Cu исследуемых CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов с содержанием 3-10 мас.% CuO. Спектры XANES Cu *K*-края всех исследуемых образцов представлены одним интенсивным пиком на краю поглощения (переход $1s \rightarrow 4p$). Сравнивая положение Cu *K*-края и форму спектров металлической меди, Cu₂O, CuO, CuAl₂O₄, CuFe₂O₄ и катализаторов (рисунок 31), можно сделать вывод, что медь в катализаторах находится преимущественно в состоянии Cu²⁺.

Действительно, форма спектров XANES *К*-края меди существенно зависит от химического состояния меди. В спектрах *К*-края поглощения металлической меди скачок поглощения наблюдается при энергии 8979 эВ. Окисление меди приводит к сдвигу края поглощения в сторону больших энергий, что указывает на наличие положительного заряда на атомах меди. Величина сдвига зависит от зарядового состояния меди. Положение края поглощения в спектре Cu₂O, где медь находится в состоянии Cu¹⁺, сдвигается в сторону более высоких энергий фотонов (~8980 эВ), в спектре также присутствует интенсивное плечо в районе 8981 эВ [153]. Появление плеча на краю поглощения обусловлено переходом $1s \rightarrow 4p$, возникающим в результате переноса валентных электронов на внутреннюю вакансию [158,170]. Атомы Cu²⁺ имеют

частично заполненную 3d-электронную оболочку. Рентгеновские спектры поглощения таких соединений характеризуются наличием слабоинтенсивного пика в предкраевой области спектра и плеча на краю поглощения. Предпик соответствует дипольнозапрещенным квадрупольным переходам $1s \rightarrow 3d$, возникающим за счет гибридизации *р* и *d* орбиталей меди [171].



Рисунок 31. XANES спектры *К*-края меди: (а) - спектры нанокомпозитных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, (б) - спектры массивных оксидов меди и медной фольги; на врезке приведена предкраевая область XANES спектров.

Иногда дипольно-запрещенный переход можно рассматривать в качестве идентификатора состояния Cu^{2+} , поскольку в соединениях, где медь находится в состоянии Cu^{1+} , переход $1s \rightarrow 3d$ полностью запрещен вследствие заполненной 3d-электронной оболочки, и в спектрах поглощения соединений Cu(I) предпика не наблюдается. Интенсивность предкраевого пика возрастает по мере того, как атом меди отклоняется от центросимметричного положения из-за увеличения перемешивания 3d и 4p орбиталей. Следовательно, интенсивность предкраевого пика сильно зависит от заполнения 3d-орбиталей, координационной геометрии и локальной симметрии. Такой предпик присутствует в спектрах CuO, CuAl₂O₄ и CuFe₂O₄ (рисунок 316). Интенсивность

предпика больше для атомов меди в тетраэдрической координации (CuAl₂O₄) и значительно меньше в спектрах, где атомы меди находятся в центросимметричном октаэдрическом окружении (CuO и CuFe₂O₄) [172].

В низкоэнергетической области края поглощения спектров CuO и CuAl₂O₄ наблюдается плечо. Эта особенность обусловлена дипольно-разрешенным переходом 1s → 4*p*, возникающим в результате переноса валентных электронов в несвязанное состояние непрерывного спектра и «shake-down» переходов. Эти переходы зависят от центросимметричности окружения поглощающего атома, при отсутствии центра инверсии наблюдается высокая интенсивность плеча, переходы также чувствительны к природе лиганда. Довольно интенсивное плечо наблюдается в спектре CuO, в котором атомы меди имеют плоско-квадратную координацию. В спектре CuAl₂O₄ наблюдается слабое плечо, что может объясняться искажением в октаэрической геометрии. Спектр CuFe₂O₄ характеризуется резко возрастающим краем поглощения с интенсивным пиком на 8998 эВ [173,174]. В отличие от CuAl₂O₄, в спектре CuFe₂O₄ практически отсутствует плечо на низкоэнергетическом склоне края поглощения и расщепления основного пика поглощения, что свидетельствует о сильной степени инвертированности структуры шпинели [172,173].

Сравнение спектров нанокомпозитов (рисунок 31а) со спектрами реперных соединений (рисунок 31б) указывает на то, что медь в катализаторах находится преимущественно в окисленном состоянии Cu^{2+} с октраздрическим кислородным окружением. Спектры нанокомпозитов по своей структуре похожи на спектры $CuFe_2O_4$. Наличия небольшого плеча на краю поглощения для нанокомпозитов с содержанием 3-8 масс.% оксида меди, что может говорить о некотором количестве катионов меди с локальным окружением близким к объемному CuO.

Для получения количественной информации XANES спектры катализаторов аппроксимировались линейной комбинацией спектров реперных соединений [100]. Из анализа LCF установлено, что возникновение плеча на краю поглощения в спектрах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах связано с присутствием некоторого количества меди в составе CuO, медь в металлическом состоянии и Cu₂O отсутствуют. В качестве примера на рисунке 32 приведен результат аппроксимации XANES спектра катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ линейной комбинацией спектров CuO и CuFe₂O₄. На рисунке 32а

представлен экспериментальный спектр катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, а также теоретически построенный модельный спектр, полученный путем варьирования весовых коэффициентов каждого отдельного спектра массивного оксида меди CuFe₂O₄ (75%) и CuO (25%)достижения наилучшего соответствия теоретического для спектра экспериментальному. Это хорошо согласуется с оценками, основанными на данных дифференцирующего растворения (рисунок 28). При добавлении спектров XANES металлической меди либо Cu₂O в линейную комбинацию для построения модельного спектра их весовые коэффициенты обращались в ноль. Поэтому данные реперы были исключены из рассмотрения в качестве компонент CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов. Железо в CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах находится преимущественно в состоянии Fe³⁺ α-Fe₂O₃. На рисунке 326 в качестве примера представлен результат в составе XANES Fe катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ аппроксимации спектра К-края линейной комбинацией спектров железа. Видно, что спектр катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ аналогичен спектру α -Fe₂O₃.



Рисунок 32. Аппроксимация спектра XANES *К*-края меди (а) и железа (б) катализатора Си₅Fe₇₈Al₁₇ линейной комбинацией спектров оксидов меди и железа.

EXAFS анализ CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов позволяет получить более детальную информацию о локальном окружении атомов меди, включая межатомные расстояния и координационные числа каждой координационной сферы. На рисунке 33а представлены модули Фурье-трансформант спектров EXAFS металлической меди, CuO,

 Cu_2O , $CuAl_2O_4$ и $CuFe_2O_4$); модули Фурье-трансформант спектров EXAFS нанокомпозитных катализаторов, а также результаты оптимизации их структурных моделей представлены на рисунке 33б. Полученные значения параметров локального окружения атомов Cu (межатомные расстояния и координационные числа) приведены в таблице 9.



Рисунок 33. Фурье-трансформанты EXAFS-спектров меди (а) и нанокомпозитных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов (б). Сплошной линией представлены Фурье-трансформанты экспериментальных спектров, пунктирной — Фурьетрансформанты модельных спектров.

Первый пик, лежащий примерно на 1.5 Å на кривой Фурье-трансформанты спектров катализаторов, относится к первой координационной сфере и характеризует межатомные расстояния Cu-O; второй пик в районе 2.5 Å соответствует межатомным расстояниям Cu-Cu и Cu-Fe. В качестве модели была взята структура CuFe₂O₄. Атомы меди в феррите меди располагаются в октаэдрах, а атомы железа в октаэдрах и тетраэдрах. Результаты EXAFS моделирования указывают на то, что атомы меди в исследуемых катализаторах имеют октаэдрическое кислородное окружение. По мере уменьшения количества меди в катализаторах наблюдается тетрагональное растяжение

октаэдра, происходит понижение симметрии кристаллического поля. Данное искажение хорошо известно, как эффект Яна-Теллера [175]. Из рисунка 336 видно, что интенсивность пика на 2.5 Å постепенно уменьшается с уменьшением содержания в катализаторах меди. Это соответствует монотонному уменьшению координационного числа рассеивающих атомов Cu и резкому уменьшению координационного числа атомов Fe. Следует отметить, что межатомные расстояния Cu-Cu и Cu-Fe также уменьшаются с 2.926 и 3.410 Å для $Cu_{10}Fe_{74}AI_{16}$ до 2.906 и 3.075 Å для $Cu_{3}Fe_{79}AI_{18}$, соответственно (таблица 9). Известно, что уменьшение размеров наночастиц ведет к изменению соотношения атомов, находящихся в объеме частицы и на её поверхности. Это приводит к изменению значения координационных чисел в сравнении со значением, характерным для массивных соединений. Уменьшение координационных чисея и межатомных расстояний свидетельствует об уменьшении размеров кластеров CuFe₂O₄.

Таблица 9. Межатомные расстояния (R), координационные числа (N) для локального окружения меди в CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах, полученные из моделирования EXAFS-спектров на *К*-краю Cu

Катализаторы	Cu ₁₀ Fe	$e_{74}Al_{16}$	Cu ₈ Fe ₇₅ Al ₁₇		Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇		Cu ₃ Fe ₇₉ Al ₁₈	
Катализаторы	<i>R</i> , Å	N	<i>R</i> , Å	N	<i>R</i> , Å	N	<i>R</i> , Å	N
Cu-O	1.971	4	1.958	4.5	1.953	4.2	1.932	4.4
Cu-O	2.254	1.8	2.267	1.5	2.283	1.4	2.314	0.7
Cu-Cu	2.926	2.5	2.922	1.8	2.919	1.3	2.906	1.1
Cu-Fe	3.410	2.2	3.352	0.4	3.386	0.8	3.075	0.5
Cu-O	3.474	6.5	3.414	5.6	3.452	4.3	3.301	3.0

Полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о том, что атомы меди в катализаторах находятся в составе кластеров оксидов меди, близких по структуре CuO и CuFe₂O₄, которые не могли быть обнаружены методом РФА вследствие их малых размеров.

В результате исследований CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ нанокомпозитных катализаторов установлено, что катализаторы представляют собой смесь оксида железа, который представлен в виде плохо окристаллизованного Fe₂O₃, оксида алюминия с близкой к γ -Al₂O₃ структурой и смешанного оксида (Cu, Al, Fe)₃O₄ со структурой шпинели. Причем, согласно анализу ЭДС, медь в основном локализована в областях, с высоким содержанием алюминия. Атомное отношение [Cu]/[Al] на поверхности катализаторов достигает максимума для катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$. Уменьшение атомного отношения [Cu]/[Al] в катализаторах $Cu_8Fe_{75}Al_{17}$ и $Cu_{10}Fe_{74}Al_{16}$ обусловлено образованием крупных наночастиц со шпинельной структурой $Cu_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$, что сопровождается увеличением температуры зажигания. Медь в катализаторах находится в состоянии Cu^{2+} , а локальное окружение меди можно описать, как кластеры оксидов меди, схожие по локальной структуре с дефектными массивными оксидами меди $CuFe_2O_4$ и CuO.

Тем не менее, для дальнейшего улучшения каталитических свойств данного катализатора необходимо понимать структуру активных центров И поведение катализатора в условиях протекания реакции. Подобная информация может быть получена при исследовании функционирующего катализатора с помощью физикотаких как спектроскопия рентгеновского химических методов, поглощения И рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

4.3. Исследование локальной структуры и химического состава нанокомпозитных катализаторов в реакции окисления СО

4.3.1. Исследование катализатора $Fe_{82}AI_{18}$ в реакции окисления СО методом XANES в режиме *in situ*

Композитный катализатор $Fe_{82}Al_{18}$ (82 мас.% Fe_2O_3 , 18 мас.% Al_2O_3), прокаленный при температуре 700 °C, был исследован методом *in situ* XANES для того, чтобы понять роль добавки оксида алюминия на состояние атомов железа в реакции окисления CO [176]. Для этого были поставлены две серии *in situ* экспериментов, в ходе которых проводили запись спектров поглощения *K*-края Fe при ступенчатом нагреве катализатора $Fe_{82}Al_{18}$ от комнатной температуры до 600 °C в потоке чистого CO и смеси газов CO и O₂ с соотношением CO : $O_2 = 2 : 1$. Как уже было показано, анализ XANES и РФА исходного катализатора при комнатной температуре показал, что железо в катализаторе находится в структуре гематита, α -Fe₂O₃, а катионы Al^{3+} частично растворяются в решетке гематита. На рисунке 34 показаны спектры XANES *K*-края Fe образца Fe₈₂Al₁₈ в ходе нагрева в потоке CO и CO : $O_2 = 2 : 1$.



Рисунок 34. XANES спектры *К*-края Fe образца $Fe_{82}Al_{18}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO (а) и смеси CO : $O_2 = 2 : 1$ (б).

получения количественной информации XANES Fe Для спектры К-края катализатора Fe₈₂Al₁₈, полученные в ходе нагрева в потоке CO, были проанализированы методом LCF. Результаты LCF анализа представлены в таблице 10. На рисунке 35 приведены примеры разложения в линейную комбинацию спектров, полученных восстановлением катализатора при 400 и 600 °C. Восстановление катионов железа Fe³⁺ до Fe²⁺ в катализаторе при нагреве в потоке чистого СО начинается при 400 °C, при такой же температуре происходит восстановление чистого оксида железа со структурой гематита $(Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4)$. При дальнейшем нагреве было обнаружено, что восстановление оксида железа (III) в катализаторе $Fe_{82}Al_{18}$ в потоке СО происходит сразу до металлического железа, минуя промежуточную фазу FeO. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ТПВ-СО (рисунок 29).

104



Рисунок 35. Аппроксимация спектров XANES *К*-края Fe катализатора Fe₈₂Al₁₈ при 400 °C (а) и при 600 °C (б), полученных *in situ* в ходе нагрева в потоке CO, линейной комбинацией спектров оксидов железа.

Таблица 10. Компонентный состав, рассчитанный с помощью LCF катализатора Fe₈₂Al₁₈, восстановленного при нагревании в потоке CO (погрешность измерений составляет 5%)

Температура, °С	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
30	0	0	0	100
150	0	0	0	100
200	0	0	0	100
250	0	0	0	100
300	0	0	0	100
400	0	0	44	56
500	0	0	100	0
600	43	0	57	0

Интересно, что даже при 600 °С присутствует большая доля частиц Fe_3O_4 . Получается, что введение Al стабилизирует мелкие частицы Fe_3O_4 и предотвращает дальнейшее восстановление оксида железа. Вероятней всего, механизм стабилизации связан с образованием твердого раствора (Fe,Al)₃O₄. В потоке смеси CO : $O_2 = 2$: 1 никакого восстановления катионов железа не происходит, даже при 600 °C. Происходит уменьшение интенсивности пика на краю поглощения, что соответствует увеличению температурного разупорядочения атомов, но трансформации Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ не наблюдается. В присутствии кислорода температура начала восстановления железа смещается в область более высоких температур.

4.3.2 Исследование катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ методом РФЭС в реакции окисления СО в режиме *in situ*

Химические взаимодействия, которые происходят на границе раздела между газом и субстратом, имеют решающее значение во многих технологических и естественных процессах. Элементная и химическая чувствительность метода *in situ* РФЭС к состоянию поверхности катализатора в присутствии газовой среды является незаменимым методом для получения информации о зарядовых состояниях и относительной концентрации атомов на поверхности катализаторов непосредственно в реакционных условиях.

Спектры РФЭС в режиме *in situ* измеряли во время нагревания катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ ступенчатым способом в CO и в смесях газов CO/O₂ (CO : O₂ = 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2) [34]. Спектры Fe2p и Cu2 $p_{3/2}$ представлены на рисунке 36. Катализатор предварительно обрабатывался 1 мбар O₂ в проточном режиме при 150 °C в течение 30 высокая МИНУТ непосредственно внутри реакционной ячейки. К сожалению, интенсивность рентгеновского излучения, используемого В спектрометре, И непроводящий характер исследуемого катализатора приводят к дифференциальной поверхности катализатора [177,178]. Дифференциальная подзарядке подзарядка приводит к смещению спектров РФЭС в сторону более высоких значений энергии связи, и к их уширению, что затрудняет определение энергии связи. Однако существует несколько способов для расчёта интегральной интенсивности спектров и оценки относительной концентрации элементов на поверхности при дифференциальной подзарядке. В нашем случае спектры РФЭС Fe2p и Cu2p_{3/2} были получены при 100-500 °С в потоке чистого СО, а затем при 500 °С в смеси реагентов.



Рисунок 36. РФЭС спектры Fe2*p* (а) и Cu2*p*_{3/2} (б) катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇: спектры исходных катализаторов в вакууме (1), спектры, полученные в потоке чистого СО при 500 °C (2) и в потоке смеси газов CO : $O_2 = 2 : 1$ при 500 °C (3) и CO : $O_2 = 1 : 2$ при 500 °C (4). Общее давление составляло 1 мбар. Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Al2*p*, Cu2*p*_{3/2} и Fe2*p*.

На рисунке 36а приведен спектр Fe2*p* исходного катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, полученного в условиях сверхвысокого вакуума (спектр 1). Спектр Fe2*p* содержит два интенсивных пика Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2} при 711.2 и 724.9 эВ и два сателлита при 720.0 и 733.9 эВ, которые соответствуют пикам Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2}. Как было упомянуто выше, в исходных катализаторах железо находится преимущественно в состоянии Fe³⁺. При нагревании катализатора в потоке чистого CO спектр Fe2*p* (рисунок 36а, спектр 2), существенно изменяется. В спектре Fe2*p* появляются два интенсивных пика Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2} при 709.8 и 723.4 эВ и два сателлита на 715.9 и 729.4 эВ, которые можно отнести к состоянию Fe²⁺. Также появляются два малоинтенсивных пика Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2} на 708.4 и 721.9 эВ, которые можно отнести к железу в металлическом состоянии [5,152,153]. Можно сделать вывод, что при нагреве в потоке CO катионы железа

восстанавливаются до состояний Fe²⁺ и Fe⁰. Доля катионов Fe³⁺ уменьшается примерно до 27% при 500 °C (таблица 11). В РФЭС спектрах Fe2*p*, полученных в режиме *in situ* в потоке смеси CO/O₂ при 500 °C (спектры 3 и 4) не было обнаружено никаких изменений. Спектры Fe2*p* аналогичны спектру исходного катализатора.

Спектр $Cu2p_{3/2}$ исходного катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$, полученного в условиях сверхвысокого вакуума, представлен на рисунке 30б (спектр 1). Этот спектр соответствует меди в состоянии Cu²⁺. Нагрев катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ в потоке CO до 500 °С приводит к восстановлению катионов меди: спектр Cu2p_{3/2} имеет один узкий пик Cu^{1+} который может соответствовать состояниям и/или Cu⁰ на 932.7 эB. [121,165,166,169]. Идентификация состояния меди несколько затруднена, поскольку энергии связи Cu2p_{3/2} состояний Cu¹⁺ и Cu⁰ одинаковы. Для определения состояний Cu¹⁺ и Cu^0 можно использовать «модифицированный» Оже-параметр α' , определенный по формуле (7) [179]. Согласно литературным данным [121,180-183], Оже-параметры Си в металлическом состоянии, Cu₂O и CuO лежат в диапазонах 1851.0-1851.4, 1848.7-1849.3 и 1851.4-1851.7 ЭВ соответственно. Оже-параметр катализатора при нагреве в потоке СО составляет 1851.1 эВ, что характерно для металлической меди.

Спектры Cu2*p*_{3/2}, полученные в режиме *in situ* при окислении CO при температуре 500 °C в смеси CO/O₂ (CO : O₂ = 2 : 1 и 1 : 2), представлены на рисунке 36б (спектры 3 и 4). Спектр 3 кардинально отличается от спектра, полученного в потоке CO при 500 °C. Спектр имеет резкий интенсивный пик на 932.7 эВ без каких-либо сателлитов и дополнительный пик на 934.9 эВ с соответствующими «shake-up» сателлитами на 941.4 и 944.0 эВ. Нет сомнений в том, что второй пик на 934.9 эВ и сателлиты соответствуют меди в состоянии Cu²⁺. Пик с более низкой энергией связи должен соответствовать меди в восстановленном состоянии – Cu¹⁺ *и*/или Cu⁰. Поскольку известно, что интегральная интенсивность первого пика составляет примерно 65% от интегральной интенсивности спектра Cu2*p*_{3/2}, существует возможность выявить спектральные особенности в спектре Cu*LMM*, соответствующем восстановленному состоянию. Полученный Оже-параметр для этого состояния составляет 1849.2 эВ, что соответствует восстановленному состоянию меди Cu¹⁺. Таким образом, в реакции окисления CO при температуре 500 °C в смеси CO/O₂ (CO : O₂ = 2 : 1) наблюдается два состояния меди Cu²⁺ и Cu¹⁺.
Условия	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ⁰	Cu ¹⁺	Cu ²⁺	Оже-параметр ά для меди, эВ
CBB,							
при комнатной температуре	0	0	100	0	0	100	1851.2
Поток СО, 500 °С	3	70	27	100	0	0	1851.1
CO+O ₂ = 2:1, 500 °C	0	0	100	0	65	35	1849.2
CO+O ₂ = 1:1, 500 °C	0	0	100	0	55	45	1849.2
CO+O ₂ = 1:2, 500 °C	0	0	100	0	30	70	1850.8
Поток О ₂ , 500 °С	0	0	100	0	0	100	1851.2

Таблица 11. Процентное содержание атомов железа и меди в различных состояниях при 500 °C, определенные методом РФЭС и Оже-параметр α' для меди

Согласно анализу спектров РФЭС в режиме *in situ* доля катионов Cu¹⁺ составляет приблизительно 65% при 500 °C в смеси CO/O₂ с соотношением CO : O₂ = 2 : 1. Доля меди в состоянии Cu²⁺ увеличивается с увеличением парциального давления кислорода: для CO : O₂ = 1 : 1 доля меди в состоянии Cu²⁺ составляет 45%, а для соотношения CO : O₂ = 1 : 2 она составляет около 70%. Следует отметить, что Оже-параметр α ' равен около 1850.8 эВ для катионов меди в смеси CO/O₂ с соотношением CO : O₂ = 1 : 2. Значение лежит между значениями Оже-параметра, которые соответствуют состояниям Cu¹⁺ и Cu²⁺. Поэтому в данном случае нет возможности выделить спектральные особенности, соответствующие состояниям Cu¹⁺ и Cu²⁺ в спектре Cu*LMM* из-за их одинаковой интенсивности.

Дальнейшее повышение парциального давления кислорода приводит к увеличению доли катионов Cu^{2+} до 100% в потоке чистого O₂. Следует отметить, что даже в смеси с избытком кислорода с соотношением CO : O₂ = 1 : 2 все еще наблюдается некоторая доля катионов (около 30%) в состоянии Cu¹⁺.

Как отмечалось выше, скорость окисления СО практически не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе, т.е. порядок по кислороду при протекании реакции на обоих катализаторах близок к нулевому, при этом порядок по СО близок к первому. Сопоставление каталитических данных и полученных данных РФЭС указывает

на то, что в присутствии O_2 в смеси реагентов происходит быстрое повторное окисление катионов железа до исходного состояния и Cu^0 до Cu^{1+} и Cu^{2+} .

Подобное поведение наблюдалось для многих каталитических систем, например, селективное окисление метанола в диметоксиметан и метилформиат, селективное окисление этанола в ацетальдегид и уксусную кислоту на ванадий-титановых оксидных катализаторах [184,185]. В обоих случаях методом РФЭС в режиме in situ было обнаружено, что катионы ванадия подвергаются обратимому восстановлению и окислению ($V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}/V^{3+}$) в зависимости от температуры и давления кислорода. Полученные данные, а также каталитические тесты и измерения in situ ИК позволили сделать вывод, что селективное окисление метанола и этанола на катализаторах ванадия-диоксида титана происходит по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена [33]. Обратимое восстановление катионов меди, наблюдаемое методом in situ РФЭС (рисунок 36), также указывает на то, что окисление СО на катализаторах $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ нанокомпозитных оксидных протекает ПО окислительно-восстановительному механизму, а активными центрами являются катионы Cu^{2+} и Cu^{1+} .

В результате, по данным *in situ* РФЭС установлено, что медь в исходном CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе находится преимущественно в состоянии Cu²⁺, атомы железа находятся в состоянии Fe³⁺ в составе оксидов железа. При нагреве образца в потоке CO медь и железо начинают постепенно восстанавливаться, так что уже при 300 °C состояние меди Cu²⁺ исчезает, медь переходит либо в металлическое состояние, либо в состояние Cu¹⁺. В спектрах Fe2*p* при 300 °C появляется Fe²⁺, что соответствует восстановлению Fe₂O₃ до Fe₃O₄. При 500 °C начинает появляться железо в металлическом состоянии и состоянии Fe²⁺ в составе FeO. Восстановление катализатора в потоке смеси CO и O₂ не происходит, соотношения интенсивностей пиков меди и железа практически не меняются, состояние катализатора остается неизменным вплоть до 500 °C. Таким образом, увеличение парциального давления O₂ приводит к сдвигу температуры начала восстановления в диапазон более высоких температур. В присутствии кислорода происходит быстрое повторное окисление Cu⁰ до Cu¹⁺ и Cu²⁺, что дает основание предположить, что окисление CO на катализаторе Cu₅Fe₇₈Al₁₇ происходит по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена.

4.3.3. Исследование катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ в реакции окисления CO методами XANES и EXAFS в режиме *in situ*

Для выявления природы активных центров в реакции окисления СО поставлено три серии *in situ* экспериментов, в ходе которых проводили запись спектров поглощения *K*-краев Cu и Fe при ступенчатом нагреве катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ от комнатной температуры до 600 °C в потоке чистого CO и смеси газов CO и O₂ с соотношением CO : $O_2 = 2 : 1 \ u \ 1 : 1$, соответственно [162,176]. Исследования проводили с использованием катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, проявляющего наибольшую активность в реакции окисления CO (рисунок 24). На рисунке 37 представлена серия спектров XANES *K*-краев Cu и Fe, полученных *in situ* при обработке катализатора в потоке чистого CO.



Рисунок 37. XANES спектры К-края Fe (а) и Cu (б) катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.

В таблице 12 приведены результаты моделирования спектров поглощения методом LCF. Форма спектров XANES на К-краях Си и Fe постепенно изменяется с увеличением температуры. Спектр XANES К-края Fe исходного катализатора аналогичен спектру α -Fe₂O₃, где атомы железа находятся в состоянии Fe³⁺. Спектр имеет

характерный широкий предкраевой пик в районе 7114 эВ и интенсивный пик на краю поглощения на 7133 эВ являются типичными для ионов Fe³⁺ в октаэдрическом кислородном окружении [186,187].

Таблица 12. Компонентный состав, рассчитанный с помощью LCF для Cu₅Fe₇₈Al₁₇, восстановленного в ходе нагрева в потоке CO (погрешность измерений составляет 5%)

	M	едьсодеј	ржащие	фазы, %	Железосодержащие фазы, %				
Температура, °С		(Cı	1 <i>К</i> -край	i)	(Fe <i>K</i> -край)				
	Cu	Cu ₂ O	CuO	CuFe ₂ O ₄	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	
30	0	0	21	79	0	0	0	100	
150	0	0	35	65	0	0	0	100	
200	0	0	40	60	0	0	2	98	
250	35	0	35	30	0	0	3	97	
300	60	0	29	11	0	0	21	79	
400	80	15	5	0	0	27	73	0	
500	80	20	0	0	28	22	50	0	
600	80	20	0	0	65	10	25	0	

После нагрева катализатора в потоке CO до 400 °C в спектре появляется небольшое плечо на краю поглощения, интенсивность которого растет с увеличением температуры. Из анализа LCF было установлено, что при температуре выше 300 °C происходит превращение $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, то есть происходит частичное восстановление катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . Одновременно с данным процессом, происходит дальнейшее восстановление Fe_3O_4 до FeO и металлического железа, однако Fe_3O_4 восстанавливается не полностью, даже при 600 °C около 25% железа остается в плинельной структуре. Аналогичные результаты были получены ранее методом РФА при *in situ* исследовании восстановления катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ в потоке CO [162]. Восстановление $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ было зафиксировано с помощью метода РФА только при 500 °C, и только при 650-700 °C было обнаружено небольшое количество FeO. Такое расхождение результатов ХАΝЕЅ и РФА может быть связано с восстановленных рентгеноаморфных фаз, к которым метод РФА нечувствителен. Таким образом, восстановление $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ в CO происходит при 400-500 °C.

Спектр XANES К-края Си исходного катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ представляет собой суперпозицию спектров CuO и CuFe2O4. При нагреве катализатора до 250 °C в потоке СО наблюдается увеличение количества CuO и появление при 250 °С металлической меди. Восстановление меди с Cu^{2+} до Cu^{1+} и Cu^{0} начинается при температуре около 200-250 °C; при 400-600 °C медь находится преимущественно в металлическом состоянии (таблица 12). Температура восстановления меди В составе нанокомпозитного катализатора немного ниже, чем в массивных $CuFe_2O_4$ и $CuAl_2O_4$ и заметно ниже, чем в массивном CuO, что хорошо согласуется с данными ТПВ-СО (рисунок 29). Эволюция XANES спектров K-края меди оксидов $CuFe_2O_4$, $CuAl_2O_4$ и CuO, полученных в ходе нагрева в потоке СО, представлена на рисунках 38, 39 и 40 соответственно.



Рисунок 38. XANES спектры *К*-края Cu (a) и модули Фурье-трансформант спектров EXAFS (б) меди образца CuFe₂O₄, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.



Рисунок 39. XANES спектры К-края Cu (а) и модули Фурье-трансформант спектров EXAFS (б) меди образца CuAl₂O₄, в ходе нагрева в потоке CO.



Рисунок 40. XANES спектры *К*-края Cu (а) и модули Фурье-трансформант спектров EXAFS (б) меди образца CuO, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.

Медь в CuFe₂O₄, как и в CuAl₂O₄, начинает восстанавливаться при 250 °C. Медь в CuO начинает восстанавливаться только при 300 °C, а медь в металлическом состоянии Cu⁰ начинает появляться только при 400 °C, что хорошо заметно на кривых МФТ по интенсивному пику в районе 2.3 Å (рисунок 40б), который соответствует расстоянию Cu-Cu в металлической меди.

На рисунке 41 представлены МФТ спектров EXAFS для K-краев поглощения Fe и Си катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$. На кривой МФТ *К*-краев поглощения Fe исходного катализатора присутствует 2 пика в районе 1.5 и 2.5 Å, которые относятся к расстояниям Fe-O и Fe-Fe в Fe_2O_3 , соответственно. На рисунке 41a хорошо видно, что интенсивность второго пика, который соответствует расстояниям Fe-Fe в Fe_2O_3 , монотонно уменьшается при увеличении температуры от комнатной до 500 °C. Наблюдаемое уменьшение интенсивности данного пика свидетельствует о том, что уменьшается позиций железа заполнение катионных вследствие теплового И структурного разупорядочения. При 600 °C появляется пик на 2.25 Å, соответствующий межатомному расстоянию Fe-Fe в решётке металлического железа. Это означает, что восстановление оксида железа до металла происходит при температуре выше 500 °C. Для К-края поглощения меди на кривых исходного катализатора имеется интенсивный пик на 1.5 Å, что характерно для расстояния Си-О (рисунок 41б). При увеличении температуры наблюдается резкое уменьшение интенсивности этого пика. После нагрева до 250 °C появляется дополнительный пик примерно на 2.2 Å, что характерно для расстояния Си-Си в металлической меди; особенно четко этот пик становится заметным при температуре 300 °C. Таким образом, результаты EXAFS подтверждают сделанные выше выводы, что высокодисперсный оксид меди восстанавливается в потоке СО до металла при температуре около 250 °C.

В результате, по данным XANES и EXAFS металлическая медь была обнаружена даже при 250 °C. Принимая во внимание данные ТПВ-СО (рисунок 29), можно предположить, что CuO восстанавливается непосредственно до металлической Cu при температуре около 250 °C с образованием кластеров меди. Кроме того, можно заметить, что количество меди в состоянии Cu¹⁺ мало, но даже при 600 °C состояние Cu¹⁺ присутствует. Это означает, что катионы Cu¹⁺ входят в структуру некоторых смешанных оксидов. И поскольку XANES чувствителен к локальной структуре, спектры *К*-края Си этих смешанных оксидов и Cu₂O могут быть очень похожими.



Рисунок 41. Модули Фурье-трансформант спектров EXAFS железа (а) и меди (б) катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.

In situ спектры XANES *K*-краев Cu и Fe, полученные при обработке катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ в потоке смеси газов CO и O₂ с соотношением CO:O₂ = 2:1, представлены на рисунке 42. Сдвига *K*-края поглощения Fe не наблюдается вплоть до 600 °C. В то время как на XANES спектрах *K*-края Cu выше 400 °C наблюдаются превращения, подобные превращениям при исследовании катализатора в потоке чистого CO. Спектры XANES, полученные в потоке смеси газов CO и O₂ полностью повторяют форму спектров, полученных в потоке CO, со сдвигом на 200 °C. Следовательно, присутствие кислорода в газовой смеси сдвигает температуру восстановления приблизительно на 200 °C. Медь начинает восстанавливаться с состояния Cu²⁺ до Cu¹⁺ или Cu⁰.



Рисунок 42. Спектры XANES *К*-края Fe (а) и Cu (б) образца Cu₅Fe₇₈Al₁₇, полученные *in situ* в ходе нагрева в реакционной смеси (CO : $O_2 = 2 : 1$).

На рисунке 43 приведены соответствующие кривые МФТ спектров EXAFS Kкраев железа и меди. На кривых МФТ спектров EXAFS железа наблюдается два интенсивных пика на 1.5 и 2.5 Å, характерных для межатомные расстояния Fe-O и Fe-Fe Fe₂O₃, соответственно. С увеличением температуры происходит постепенное в уменьшение интенсивности пика на 2.5 Å. Это свидетельствует о том, что с увеличением температуры до 500-600 °С в потоке смеси СО и кислорода, как в случае восстановления в потоке CO, в катализаторе Cu₅Fe₇₈Al₁₇ происходит тепловое разупорядочение или даже образуются катионные вакансии. Однако даже при 500-600 °C никаких дополнительных пиков в районе 2.25 Å, соответствующих межатомному расстоянию Fe-Fe в металлическом железе, на кривых МФТ не наблюдается. То есть в присутствии кислорода в газовой смеси не происходит восстановления железа до металлического состояния. На кривых МФТ спектров EXAFS меди при 500 и 600 °C отчетливо видны пики на 1.5 и 2.25 Å, соответствующие расстояниям Cu-O в оксиде меди и Си-Си в металлической меди. Следовательно, при окислении СО при 500-600 °С

происходит восстановление меди и в катализаторе медь находится как в окисленном, так и в металлическом состоянии.



Рисунок 43. Модули Фурье-трансформант спектров EXAFS железа (а) и меди (б) катализатора $Cu_5Fe_{78}Al_{17}$ при его нагреве в потоке $CO: O_2 = 2: 1$.

Таким образом, результаты анализа XANES и EXAFS показывают, что в присутствии кислорода в реакционной смеси температура восстановления $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ смещается в область высоких температур: восстановление начинается при температуре около 400 °C, затем при 500 °C начинается формирование металлической меди. При этом следует подчеркнуть, что медь находится в двух состояниях Cu^{1+} и Cu^{0} . В то же время степень окисления железа остается без изменения даже при 600 °C (рисунок 42).

В заключении было проведено *in situ* исследование катализатора методом XANES при окислении CO в избытке кислорода (соотношение CO : $O_2 = 1 : 1$). Установлено, что форма спектров XANES *К*-краев Fe так и Cu вплоть до 600 °C остается неизменной, т.е. состояние железа и меди не меняется в реакционных условиях (спектры не приведены). Следовательно, можно предположить, что в ходе окисления CO на нанокомпозитных катализаторах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ происходит частичное восстановление Fe³⁺ \rightarrow Fe²⁺ и

 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ молекулами CO, однако в присутствие кислорода происходит быстрое окисление до Fe³⁺ и Cu²⁺.

Принимая во внимания каталитические данные и результаты исследования катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ в реакции окисления СО методом РФЭС можно сделать вывод, что скорость реокисления железа и меди при окислении CO на Fe₂O₃-Al₂O₃ и CuO- $Fe_2O_3-Al_2O_3$ нанокомпозитах В средах богатых кислородом выше скорости восстановления, что характерно для окислительно-восстановительного механизма Марса-ван Кревелена. Это хорошо согласуется с результатами кинетических исследований, указывающих на нулевой порядок реакции по кислороду и первый реакции ПО CO (таблица 7). Окисление CO на порядок медь-содержащих нанокомпозитах происходит преимущественно на оксиде меди – СО адсорбируется на поверхности кластеров CuO, затем реагирует с решеточным кислородом с образованием CO₂ и кислородной вакансии Cu¹⁺-□; последующая адсорбция кислорода приводит к заполнению вакансий и окислению Cu¹⁺ до Cu²⁺. Существует другая возможность окисления СО на CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах, которая заключается в адсорбции СО на катионах Fe³⁺ с последующей реакцией с решеточным кислородом Fe³⁺-[O²⁻]. Однако скорость альтернативного маршрута окисления СО в 260 раз меньше скорости окисления СО на оксиде меди (таблица 7). Это позволяет предположить, что именно кластеры CuO и CuFe₂O₄ являются активными центрами в реакции окисления CO на $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ нанокомпозитах.

4.4. Механизм окисления СО на нанокомпозитных оксидных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах

Согласно данным *in situ* РФЭС и *in situ* XANES/EXAFS, во время реакции окисления СО при 500 °С в условиях избытка кислорода катионы железа остаются в состоянии Fe^{3+} , тогда как катионы Cu^{2+} подвергаются обратимому восстановлению до Cu^{1+} . Полученные результаты позволяют предположить, что кластеры CuO и CuFe₂O₄ являются активными центрами в реакции окисления CO, по крайней мере, в среде с избытком кислорода. Основные предположения об окислении CO на нанокомпозитных катализаторах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ отражены на рисунке 44 и заключаются в следующей последовательности стадий:

1) Хемосорбция CO на катионах Cu^{2+} на поверхности CuO/CuFe₂O₄ с образованием карбонильных частиц (уравнение (25)).

2) Реакция между адсорбированным СО и решеточным кислородом с образованием СО₂ и кислородной вакансии (уравнение (26)).

3) Последующая адсорбция кислорода из газовой фазы O₂ с заполнением вакансии (уравнение (27)).

$$Cu^{2+}[O^{2-}] + CO \rightarrow CO - Cu^{2+}[O^{2-}],$$
 (25)

$$\text{CO-Cu}^{2+}[\text{O}^{2-}] \to \text{CO}_2 + \text{Cu}^{1+} - \Box,$$
 (26)

$$2Cu^{1+} - \Box + O_2 \to 2Cu^{2+} - [O^{2-}]$$
(27)



Рисунок 44. Механизм окисления СО на нанокомпозитных CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах.

Следует отметить, что СО может также адсорбироваться на катионах Cu¹⁺ с образованием карбонильных частиц, а затем мигрировать по поверхности катализатора к ближайшим активным центрам кислорода. Этот механизм был предложен для окисления СО на катализаторах CuO-CeO₂, где наиболее активными формами кислорода является решеточный кислород, такой как Cu²⁺-[O²⁻]-Ce⁴⁺, расположенный на границе раздела CuO и Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} [107]. Хемосорбция СО на катионах Cu¹⁺ неоднократно обнаруживалась методом *in situ* DRIFTS при исследовании окисления CO на катализаторах CuO-CeO₂ [107,188]. Поскольку по результатам РФЭС и XANES/EXAFS анализа в катализаторе Cu₅Fe₇₈Al₁₇ была обнаружена высокая концентрация катионов Cu¹⁺ в условиях реакции (рисунки 36 и 37), аналогичный механизм может быть реализован при окислении CO на нанокомпозите CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃. Также нельзя

исключать присутствие меди в металлическом состоянии, образующейся в условиях реакции в результате восстановления CuO под действием CO. Металлическая медь очень активна в окислении CO и может внести значительный вклад в общую скорость реакции. Как было показано в работе [39], скорость реакции окисления CO на платине примерно равна скорости реакции на металлической меди при 300 °C.

возможность окисления CO на $CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ Другая катализаторах заключается в адсорбции CO на катионах Fe³⁺ с последующей реакцией с решеточным $Fe^{3+}-[O^{2-}].$ Однако, кислородом скорость такого маршрута незначительна. Действительно, активность катализатора $Fe_2O_3-Al_2O_3$ ниже, чем активность катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, более чем в 100 раз (таблица 7). Кроме того, никакого восстановления оксида железа в смеси газов СО и О₂ не было обнаружено.

По-видимому, решеточный кислород активных центров более предпочтителен для селективного окисления СО, чем кислород из газовой фазы. Для этого поверхность катализатора должна быть достаточно стабильной и не разрушаться даже при наличии большого вакансий. Структура катализатора числа анионных также должна обеспечивать быстрый перенос электронов, вакансий и обладать высокой диффузией кислорода в решетке. С другой стороны, большинство реакций селективного окисления протекают по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена [33]. Поэтому в большинстве случаев требуются оксиды металлов с окислительновосстановительными свойствами. В реакциях такого типа реагент (в нашем случае СО) окисляется катионом металла, который при этом восстанавливается. Решеточный кислород оксидного катализатора переходит в конечный частично окисленный продукт, и для завершения цикла кислород из газовой фазы заполняет вакансию, которая осталась после окисления реагента кислородом кристаллической решетки оксида. Повторное окисление катализатора происходит не так просто и обычно требует, чтобы мигрировала к поверхности катализатора, где происходит кислородная вакансия диссоциативная адсорбция молекулярного кислорода.

Выводы

- 1. Нанокомпозитные катализаторы Fe₂O₃-Al₂O₃, приготовленные путем сплавления нитратов железа и алюминия с последующим прокаливанием, содержат аморфный оксид алюминия, наночастицы хорошо окристаллизованного оксида железа (гематит, α -Fe₂O₃), дефектную фазу гематита, соответствующую твердому раствору $(Al,Fe)_2O_3$ с ионами железа В квазитетраэдрической координации, высокодисперсные частицы оксида железа Fe₂O₃ или гидратированные оксиды β-FeOOH либо $Fe_2O_3 \cdot 5H_2O_1$ Активность железа катализаторов зависит ОТ температуры прокаливания. Скорость окисления СО на катализаторах, прокаленных при 450 °C намного выше скорости окисления на катализаторах, прокаленных при 700 °С. Этот эффект связан с образованием высокодисперсных дефектных частиц оксида железа и гидратированных оксидов железа в процессе сплавления солей нитратов. концентрация которых заметно уменьшается при прокаливании катализаторов при высокой температуре.
- 2. В потоке СО в нанокомпозитах $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и CuO-Fe_2O_3-Al_2O_3 происходит частичное восстановление ионов железа и меди молекулами CO: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и Cu²⁺ \rightarrow Cu¹⁺. В присутствие кислорода в газовой фазе происходит быстрое окисление до Fe^{3+} и Cu²⁺. Причем даже в стехиометрической смеси CO : $O_2 = 2$: 1 методом спектроскопии рентгеновского поглощения не наблюдалось восстановления Fe_2O_3 в диапазоне температур от 100 до 600 °C вследствие быстрого окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и $Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+}$. Полученные данные указывают на то, что реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму.
- 3. Введение меди значительно увеличивает активность нанокомпозитов в реакции окисления СО. Максимальная активность наблюдается для катализатора, содержащего 78 мас.% Fe₂O₃, 17 Al₂O₃ мас.% и 5 мас.% CuO. При 250 °C для промотированного катализатора скорость окисления СО значительно больше, чем для не промотированного. Медь преимущественно находится в состоянии Cu²⁺, образуя высокодисперсные частицы оксидов меди, схожих по локальной структуре с CuFe₂O₄ и CuO. Увеличение содержания меди приводит к падению каталитической активности вследствие формирования более крупных медьсодержащих частиц со структурой шпинели.

4. In situ исследования методами РФЭС и ХАΝЕЅ показали, что в условиях реакции медь в нанокомпозитах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ восстанавливается до состояния Cu¹⁺, при этом восстановления катионов железа Fe³⁺ не наблюдается. В соответствии с результатами кинетических исследований порядок реакции по СО близок к 1, порядок по O₂ равен 0. Окисление СО происходит по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена преимущественно на кластерах оксида меди.

Список сокращений

ИК – инфракрасный

ЛОС – летучие органические соединения

МФТ – модуль Фурье-трансформанты

ОКР - области когерентного рассеяния

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СВВ – сверхвысокий вакуум

СИ – синхротронное излучение

ППВ – температурно-программируемое восстановление

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ASF – atomic sensitivity factor (коэффициент атомной чувствительности)

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

LCF – linear combination fitting (моделирование линейной комбинацией спектров известных соединений)

NAP-XPS – near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (фотоэлектронная спектроскопия при давлениях, близких к атмосферному)

PDF – powder diffraction file

WGS – water gas shift (конверсия водяного газа)

XAS – X-ray adsorption spectroscopy (спектроскопия рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

Публикации по теме диссертации

Результаты работы опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях:

- Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Tsapina A.M., Trigub A.L., Gerasimov E.Y., Gladky A.Y., Fedorov A.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. The Influence of Cu and Al Additives on Reduction of Iron(III) Oxide: In Situ XRD and XANES Study // Inorganic Chemistry. 2019. V. 58 № 8. P. 4842-4850.
- Saraev A.A., Tsapina A.M., Fedorov A.V., Trigub A.L., Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Zubavichus Y.V., Kaichev V.V. CuFeAl-composite catalysts of oxidation of gasification products of solid fuels: *In situ* XAS and XRD study // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 175. P. 108071-1-4.
- Fedorov A.V., Saraev A.A., Kremneva A.M., Selivanova A.V., Vorokhta M., Smid B., Kaichev V.V. Kinetic and mechanistic study of CO oxidation over nanocomposite Cu-Fe-Al oxide catalysts // ChemCatChem. – 2020. – V. 12 – P. 4911-4921.
- Kremneva, A.M., Fedorov, A.V., Bulavchenko, O.A., Knyazev, Y.V., Saraev, A.A., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. Effect of Calcination Temperature on Activity of Fe₂O₃– Al₂O₃ Nanocomposite Catalysts in CO Oxidation // Catalysis Letters. – 2020. – V. 150 – P. 3377-3385.

Список литературы

Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A. Fluidized bed catalytic combustion // Catal.
 Today — 1999. — V. 47 (1). — P. 339-346.

Simonov, A.D., Yazykov, N.A., Vedyakin, P.I., Lavrov, G.A., Parmon, V.N.
 Industrial experience of heat supply by catalytic installations // Catal. Today — 2000. — V. 60
 (1). — P. 139-145.

3. Vieira, A.P., Berndt, G., de Souza Junior, I.G., Di Mauro, E., Paesano, A., de Santana, H., da Costa, A.C.S., Zaia, C.T.B.V., Zaia, D.A.M. Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies // Amino Acids — 2011. — V. 40 (1). — P. 205-214.

4. Simonov, A.D., Fedorov, N.A., Dubinin, Y.V., Yazykov, N.A., Yakovlev, V.A., Parmon, V.N. Catalytic heat-generating units for industrial heating // Catal. Ind. — 2013. — V. 5 (1). — P. 42-49.

5. Parmon, V.N., Simonov, A.D., Sadykov, V.A., Tikhov, S.F. Catalytic combustion: Achievements and problems // Combust. Explos. Shock Waves — 2015. — V. 51 (2). — P. 143-150.

6. Werther, J., Hartge, E.-U. Modeling of industrial fluidized-bed reactors // Ind. Eng. Chem. Res. — 2004. — V. 43 (18). — P. 5593-5604.

7. Дубинин, Ю.В. Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя / Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, А.Д. Симонов, [и др.] // Катализ в промышленности — 2013. — Т. 4. — С. 68-76.

Федоров, А.В. Исследование физико-химических и каталитических свойств смешанных оксидов CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ в реакциях глубокого окисления / А.В. Федоров, Д.Ю. Ермаков, В.В. Каичев, [и др.] // Катализ в промышленности — 2017. — Т. 17. — №. 4 — С. 315-323.

9. Yao, Y.-F.Y. The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts //
J. Catal. — 1984. — V. 87 (1). — P. 152-162.

10. Ertl, G. Oscillatory kinetics and spatio-temporal self-organization in reactions at solid surfaces // Science — 1991. — V. 254 (5039). — P. 1750-1755.

11. Barbier, J., Duprez, D. Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over ptrh catalysts // Appl. Catal. B - 1993. - V. 3 (1). - P. 61-83.

12. Ivanova, A.S., Slavinskaya, E.M., Gulyaev, R.V., Zaikovskii, V.I., Stonkus, O.A., Danilova, I.G., Plyasova, L.M., Polukhina, I.A., Boronin, A.I. Metal-support interactions in Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation // Appl. Catal. B — 2010. — V. 97 (1-2). — P. 57-71.

13. Wang, J., Chen, H., Hu, Z., Yao, M., Li, Y. A review on the Pd-based three-way catalyst // Cat. Rev. - Sci. Eng. — 2015. — V. 57 (1). — P. 79-144.

Berlowitz, P.J., Peden, C.H.F., Goodman, D.W. Kinetics of carbon monoxide oxidation on single-crystal palladium, platinum, and iridium // J. Phys. Chem. — 1988. — V. 92 (18). — P. 5213-5221.

15. Chen, M.S., Cai, Y., Yan, Z., Gath, K.K., Axnanda, S., Goodman, D.W. Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt // Surf. Sci. — 2007. — V. 601 (23). — P. 5326-5331.

16. Alayon, E.M.C., Singh, J., Nachtegaal, M., Harfouche, M., van Bokhoven, J.A. On highly active partially oxidized platinum in carbon monoxide oxidation over supported platinum catalysts // J. Catal. — 2009. — V. 263 (2). — P. 228-238.

17. Pavlova, S.N., Sadykov, V.A., Razdobarov, V.A., Paukshtis, E.A. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction of CO oxidation: 2. Adsorption properties and reactivity of adsorbed species // J. Catal. — 1996. — V. 161 (2). — P. 507-516.

18. Langmuir, I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2CO + O_2 = 2CO_2$ and $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1922. — V. 17 (0). — P. 621-654.

 Третьяков, И.И. Кинетика и механизм окисления окиси углерода на платине, очищенной в ультравакууме / И.И. Третьяков, А.В. Скляров,Б.Р. Шуб // Кинетика и катализ — 1970. — Т. 11. — №. 1 — С. 166.

20. Winterbottom, W.L. Application of thermal desorption methods in studies of catalysis: II. The oxidation of carbon monoxide on platinum // Surf. Sci. — 1973. — V. 36 (1). — P. 205-224.

21. Burnett, D.J., Capitano, A.T., Gabelnick, A.M., Marsh, A.L., Fischer, D.A., Gland, J.L. *In-situ* soft X-ray studies of CO oxidation on the Pt(111) surface // Surf. Sci. — 2004. — V. 564 (1). — P. 29-37.

22. Topsøe, H. Developments *in operando* studies and *in situ* characterization of heterogeneous catalysts // J. Catal. — 2003. — V. 216 (1). — P. 155-164.

23. Park, E.D., Lee, J.S. Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts // J. Catal. — 1999. — V. 186 (1). — P. 1-11.

24. Grisel, R.J.H., Nieuwenhuys, B.E. Selective oxidation of CO, over supported Au catalysts // J. Catal. — 2001. — V. 199 (1). — P. 48-59.

25. Shodiya, T., Schmidt, O., Peng, W., Hotz, N. Novel nano-scale Au/α -Fe₂O₃ catalyst for the preferential oxidation of CO in biofuel reformate gas // J. Catal. — 2013. — V. 300 - P. 63-69.

26. Hutchings, G.J., Mirzaei, A.A., Joyner, R.W., Siddiqui, M.R.H., Taylor, S.H. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation // Appl. Catal. A — 1998. — V. 166 (1). — P. 143-152.

27. Колесов, Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии
 / Б.А. Колесов — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — 189 с.

28. Caputo, T., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases // Appl. Catal. A - 2008. - V. 348 (1). - P. 42-53.

29. Polster, C.S., Nair, H., Baertsch, C.D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H_2 rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst // J. Catal. — 2009. — V. 266 (2). — P. 308-319.

30. Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review // Catal. Sci. Technol. — 2015. — V. 5 (5). — P. 2649-2669.

31. Kamal, M.S., Razzak, S.A., Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – a review // Atmos. Environ. — 2016. — V. 140 — P. 117-134.

32. Yashnik, S.A., Chesalov, Y.A., Ishchenko, A.V., Kaichev, V.V., Ismagilov, Z.R. Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd- Mn-hexaaluminate

catalysts for high-temperature oxidation of methane // Appl. Catal. B — 2017. — V. 204 — P. 89-106.

33. Mars, P., van Krevelen, D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // Chem. Eng. Sci. — 1954. — V. 3 — P. 41-59.

34. Fedorov, A., Saraev, A., Kremneva, A., Selivanova, A., Vorokhta, M., Šmíd, B., Bulavchenko, O., Yakovlev, V., Kaichev, V. Kinetic and mechanistic study of CO oxidation over nanocomposite Cu–Fe–Al oxide catalysts // ChemCatChem — 2020. — V. 12 (19). — P. 4911-4921.

35. Wulff, G. Über die kristallröntgenogramme // Physikalische Zeitschrift — 1913.
V. 14 — P. 217-220.

36. Garner, W.E., Stone, F.S., Tiley, P.F. The reaction between carbon monoxide and oxygen on cuprous oxide at room temperature // Proc. R. Soc. London, Ser. A — 1952. — V. 211 (1107). — P. 472-489.

Bray, W.C., Doss, G.J. The catalytic oxidation of carbon monoxide III. Catalytic efficiency of mixtures of dry manganese dioxide and cupric oxide // JACS — 1926. — V. 48 (8). — P. 2060-2064.

38. Draper, H.D. The catalytic oxidation of carbon monoxide IV. The pore volume of the catalysys manganese dioxide, copper oxide and mixtures of these oxides // JACS — 1928.
— V. 50 (10). — P. 2637-2653.

39. Jernigan, G.G., Somorjai, G.A. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: Metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide - a surface science and kinetic study // J. Catal. — 1994. — V. 147 (2). — P. 567-577.

40. Sadykov, V.A., Tikhov, S.F. Comment on "carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: Metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide - a surface science and kinetic study" by g. G. Jernigan and g. A. Somorjai // J. Catal. — 1997. — V. 165 (2). — P. 279-283.

41. Sadykov, V.A., Tikhov, S.F., Bulgakov, N.N., Gerasev, A.P. Catalytic oxidation of CO on CuO_x revisited: Impact of the surface state on the apparent kinetic parameters // Catal. Today — 2009. — V. 144 (3). — P. 324-333.

42. Wolf, D. High-temperature structure and properties of grain boundaries: Longrange vs. Short-range structural effects // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. -2001. - V. 5(5). -P. 435-443.

43. Royer, S., Duprez, D., Kaliaguine, S. Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ // J. Catal. — 2005. — V. 234 (2). — P. 364-375.

44. Le, D., Stolbov, S., Rahman, T.S. Reactivity of the $Cu_2O(100)$ surface: Insights from first principles calculations // Surf. Sci. — 2009. — V. 603 (10). — P. 1637-1645.

45. Ismagilov, Z.R., Shkrabina, R.A., Koryabkina, N.A., Kapteijn, F. Synthesis of mechanically strong and thermally stable spherical alumina catalyst supports for the process of methane dimerization in a fluidized bed // Catal. Today — 1995. — V. 24 (3). — P. 269-271.

46. Moroz, E.M., Kirichenko, O.A., Ushakov, A.V., Levitskii, E.A. Phase composition of aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives // React. Kinet. Catal. Lett. — 1985. — V. 28 (1). — P. 9-15.

47. Yu Yao, Y.F., Kummer, J.T. A study of high temperature treated supported metal oxide catalysts // J. Catal. — 1977. — V. 46 (3). — P. 388-401.

48. Pierron, E.D., Rashkin, J.A., Roth, J.F. Copper oxide on alumina: I. XRD studies of catalyst composition during air oxidation of carbon monoxide // J. Catal. — 1967. — V. 9 (1). — P. 38-44.

49. Severino, F., Brito, J., Carías, O., Laine, J. Comparative study of aluminasupported CuO and CuCr₂O₄ as catalysts for CO oxidation // J. Catal. — 1986. — V. 102 (1). — P. 172-179.

50. Huang, T.-J., Yu, T.-C., Chang, S.-H. Effect of calcination atmosphere on CuO/γ -Al₂O₃ catalyst for carbon monoxide oxidation // Appl. Catal. — 1989. — V. 52 (1). — P. 157-163.

51. Laine, J., Severino, F. Changes in alumina-supported copper and copper—chromite catalysts by the introduction of water during carbon monoxide oxidation // Appl. Catal. -1990. - V. 65 (2). - P. 253-258.

52. Choi, K.I., Vannice, M.A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts IV. Prereduced Al₂O₃-supported copper // J. Catal. — 1991. — V. 131 (1). — P. 22-35.

53. Huang, T.-J., Yu, T.-C. Calcination conditions on copper/alumina catalysts for carbon monoxide oxidation and nitric oxide reduction // Appl. Catal. — 1991. — V. 71 (2). — P. 275-282.

54. Laine, J., Severino, F., Lopez-Agudo, A., Fierro, J.L.G. Structural changes in a Cu/Al_2O_3 catalyst when used for oxidation of carbon monoxide // J. Catal. — 1991. — V. 129 (1). — P. 297-299.

55. Agudo, A.L., Palacios, J.M., Fierro, J.L.G., Laine, J., Severino, F. Activity and structural changes of alumina-supported CuO and CuCr₂O₄ catalysts during carbon monoxide oxidation in the presence of water // Appl. Catal. A — 1992. — V. 91 (1). — P. 43-55.

56. Severino, F., Brito, J.L., Laine, J., Fierro, J.L.G., Agudo, A.L. Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on $CuAl_2O_4$ and $CuCr_2O_4$ spinel type catalysts // J. Catal. — 1998. — V. 177 (1). — P. 82-95.

57. Юрьева, Т.М. Каталитические свойства твердых растворов ионов кобальта, никеля и меди в окиси магния / Т.М. Юрьева, Л.И. Кузнецова,Г.К. Боресков // Кинетика и катализ — 1982. — Т. 23. — №. 2 — С. 264-275.

58. Kuznetsova, L., Yurieva, T., Minyukova, T., Ketchik, S., Plyasova, L., Boreskov,
G. Nature of the active component of copper-zinc-aluminium catalyst for methanol synthesis //
React. Kinet. Catal. Lett. — 1982. — V. 19 (3-4). — P. 355-359.

59. Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Freeland, P.E., Matthias, B.T. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust // Science — 1972. — V. 177 (4046). — P. 353-354.

60. Voorhoeve, R.J.H., Johnson, D.W., Remeika, J.P., Gallagher, P.K. Perovskite oxides: Materials science in catalysis // Science — 1977. — V. 195 (4281). — P. 827-833.

61. Yu Yao, Y.-F. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: IV. Perovskite-type oxides // J. Catal. — 1975. — V. 36 (3). — P. 266-275.

62. Pirogova, G.N., Panich, N.M., Korosteleva, R.I., Tyurkin, Y.V., Voronin, Y.V.
Catalytic properties of spinel-type complex oxides in oxidation reactions // Russ. Chem. Bull.
— 1994. — V. 43 (10). — P. 1634-1636.

63. Peña, M.A., Fierro, J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // Chem. Rev. — 2001. — V. 101 (7). — P. 1981-2018.

64. Royer, S., Duprez, D., Can, F., Courtois, X., Batiot-Dupeyrat, C., Laassiri, S., Alamdari, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality // Chem. Rev. — 2014. — V. 114 (20). — P. 10292-10368.

65. Najjar, H., Batis, H. Development of Mn-based perovskite materials: Chemical structure and applications // Catalysis Reviews — 2016. — V. 58 (3). — P. 371-438.

66. Fortunato, G., Oswald, H.R., Reller, A. Spinel-type oxide catalysts for low temperature CO oxidation generated by use of an ultrasonic aerosol pyrolysis process // J. Mater. Chem. -2001. - V. 11 (3). - P. 905-911.

67. Evans, G., Kozhevnikov, I.V., Kozhevnikova, E.F., Claridge, J.B., Vaidhyanathan, R., Dickinson, C., Wood, C.D., Cooper, A.I., Rosseinsky, M.J. Particle size– activity relationship for $CoFe_2O_4$ nanoparticle CO oxidation catalysts // J. Mater. Chem. — 2008. — V. 18 (45). — P. 5518-5523.

68. Rida, K., López Cámara, A., Peña, M.A., Bolívar-Díaz, C.L., Martínez-Arias, A. Bimetallic Co–Fe and Co–Cr oxide systems supported on CeO₂: Characterization and CO oxidation catalytic behaviour // Int. J. Hydrogen Energy — 2015. — V. 40 (34). — P. 11267-11278.

69. Shao, C., Liu, X., Meng, D., Xu, Q., Guo, Y., Guo, Y., Zhan, W., Wang, L., Lu, G. Catalytic performance of Co–Fe mixed oxide for NH₃-SCR reaction and the promotional role of cobalt // RSC Adv. — 2016. — V. 6 (70). — P. 66169-66179.

70. Eley, D.D., Rideal, E.K. The catalysis of the parahydrogen conversion by tungsten // Proc. R. Soc. London, Ser. A — 1941. — V. 178 (975). — P. 429-451.

71. Kündig, W., Bömmel, H., Constabaris, G., Lindquist, R.H. Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with the Mössbauer effect // Phys. Rev. — 1966. — V. 142 (2). — P. 327-333.

72. Comotti, M., Weidenthaler, C., Li, W.-C., Schüth, F. Comparison of gold supported catalysts obtained by using different allotropic forms of titanium dioxide // Top. Catal. -2007. - V. 44 (1). - P. 275-284.

73. Пахаруков, И.Ю. Исследование кинетики глубокого окисления метана с использованием усовершенствованного проточно-циркуляционного метода / И.Ю. Пахаруков, Н.Н. Бобров,В.Н. Пармон // Катализ в химической и нефтехимической промышленности — 2008. — Т. 6. — С. 11-16.

74. Friedrich, W., Knipping, P., Laue, M. Interferenzerscheinungen bei röntgenstrahlen // Ann. Phys. — 1913. — V. 346 (10). — P. 971-988.

75. Arendarskii, D.A., Ismagilov, Z.R., Barannik, G.B. Study of the deactivation and regeneration of copper chromite on γ -alumina and magnesium chromite on γ -alumina catalysts for fuel combustion // Catal. Lett. — 1992. — V. 15 (4). — P. 347-351.

76. Yu Yao, Y.-F. The oxidation of CO and C_2H_4 over metal oxides: V. SO₂ effects // J. Catal. — 1975. — V. 39 (1). — P. 104-114.

77. Wojciechowska, M., Tomska-Foralewska, I., Przystajko, W., Zieliński, M. Catalytic properties of Cr_2O_3 doped with mgo supported on MgF₂ and Al₂O₃ // Catal. Lett. — 2005. — V. 104 (3). — P. 121-128.

78. Li, P., Miser, D.E., Rabiei, S., Yadav, R.T., Hajaligol, M.R. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles // Appl. Catal. B — 2003. — V. 43 (2). — P. 151-162.

79. Cudennec, Y., Lecerf, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite // Solid State Sci. — 2005. — V. 7 (5). — P. 520-529.

80. Yu, Y., Takei, T., Ohashi, H., He, H., Zhang, X., Haruta, M. Pretreatments of Co_3O_4 at moderate temperature for CO oxidation at -80 °C // J. Catal. — 2009. — V. 267 (2). — P. 121-128.

81. Kummer, J.T. Oxidation of CO and C_2H_4 by base metal catalysts prepared on honeycomb supports / J.T. Kummer // Catalysts for the control of automotive pollutants — Washington: Amer. Chem. Soc., 1975. — Ch. 14. — P. 178-192.

82. Parkinson, G.S. Iron oxide surfaces // Surf. Sci. Rep. — 2016. — V. 71 (1). — P. 272-365.

83. Li, G., Li, L., Wu, B., Li, J., Yuan, Y., Shi, J. Controlled one-step synthesis of Pt decorated octahedral Fe_3O_4 and its excellent catalytic performance for CO oxidation // Nanoscale — 2015. — V. 7 (42). — P. 17855-17860.

84. Walker, J.S., Straguzzi, G.I., Manogue, W.H., Schuit, G.C.A. Carbon monoxide and propene oxidation by iron oxides for auto-emission control // J. Catal. — 1988. — V. 110 (2). — P. 298-309.

85. Xue, W., Wang, Z.-C., He, S.-G., Xie, Y., Bernstein, E.R. Experimental and theoretical study of the reactions between small neutral iron oxide clusters and carbon monoxide // JACS — 2008. — V. 130 (47). — P. 15879-15888.

86. El-Sheikh, S.M., Harraz, F.A., Abdel-Halim, K.S. Catalytic performance of nanostructured iron oxides synthesized by thermal decomposition technique // J. Alloys Compd. — 2009. — V. 487 (1). — P. 716-723.

87. Gupta, N.M., Tripathi, A.K. Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O_2 , and CO+ O_2 over Fe₂ O_3 , Au/Fe₂ O_3 , and polycrystalline gold catalysts as a function of reduction treatment // J. Catal. — 1999. — V. 187 (2). — P. 343-347.

88. Szegedi, A., Hegedűs, M., Margitfalvi, J.L., Kiricsi, I. Low temperature CO oxidation over iron-containing MCM-41 catalysts // Chem. Commun. — 2005. (11). — P. 1441-1443.

89. Abdel Halim, K.S., Khedr, M.H., Nasr, M.I., El-Mansy, A.M. Factors affecting CO oxidation over nanosized Fe₂O₃ // Mater. Res. Bull. -2007. -V. 42 (4). -P. 731-741.

90. Jiang, X.C., Yu, A.B. Synthesis of Pd/α -Fe₂O₃ nanocomposites for catalytic CO oxidation // J. Mater. Process. Technol. — 2009. — V. 209 (9). — P. 4558-4562.

91. Parida, K.M., Sahu, N., Mohapatra, P., Scurrell, M.S. Low temperature CO oxidation over gold supported mesoporous Fe– TiO_2 // J. Mol. Catal. A: Chem. — 2010. — V. 319 (1). — P. 92-97.

92. Smirnov, A.A., Khromova, S.A., Bulavchenko, O.A., Kaichev, V.V., Saraev, A.A., Reshetnikov, S.I., Bykova, M.V., Trusov, L.I., Yakovlev, V.A. Effect of the Ni/Cu ratio on the composition and catalytic properties of nickel-copper alloy in anisole hydrodeoxygenation // Kinet. Catal. — 2014. — V. 55 (1). — P. 69-78.

93. Kameoka, S., Tanabe, T., Tsai, A.P. Spinel $CuFe_2O_4$: A precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity // Catal. Lett. — 2005. — V. 100 (1). — P. 89-93.

94. Puig-Molina, A., Cano, F.M., Janssens, T.V.W. The Cu promoter in an iron-chromium-oxide based water-gas shift catalyst under industrial conditions studied by insitu XAFS // J. Phys. Chem. C — 2010. — V. 114 (36). — P. 15410-15416.

95. Reddy, G.K., Gunasekera, K., Boolchand, P., Dong, J., Smirniotis, P.G. High temperature water gas shift reaction over nanocrystalline copper codoped-modified ferrites // J. Phys. Chem. C — 2011. — V. 115 (15). — P. 7586-7595.

96. Lin, X., Li, R., Zhang, Y., Zhan, Y., Chen, C., Zheng, Q., Ma, J. The role of surface copper species in Cu–Fe composite oxide catalysts for the water gas shift reaction // Int. J. Hydrogen Energy — 2015. — V. 40 (4). — P. 1735-1741.

97. Xue, P., Fu, Z., Yang, Z. The density functional theory studies on the promoting effect of the Cu-modified Fe_3O_4 catalysts // Phys. Lett. A — 2015. — V. 379 (6). — P. 607-612.

98. Estrella, M., Barrio, L., Zhou, G., Wang, X., Wang, Q., Wen, W., Hanson, J.C., Frenkel, A.I., Rodriguez, J.A. *In situ* characterization of $CuFe_2O_4$ and Cu/Fe_3O_4 water–gas shift catalysts // J. Phys. Chem. C — 2009. — V. 113 (32). — P. 14411-14417.

99. Fu, Z., Wang, J., Zhang, N., An, Y., Yang, Z. Effect of Cu doping on the catalytic activity of Fe_3O_4 in water-gas shift reactions // Int. J. Hydrogen Energy — 2015. — V. 40 (5). — P. 2193-2198.

100. Fedorov, A.V., Tsapina, A.M., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Odegova, G.V., Ermakov, D.Y., Zubavichus, Y.V., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. Structure and chemistry of Cu–Fe–Al nanocomposite catalysts for CO oxidation // Catal. Lett. — 2018. — V. 148 (12). — P. 3715-3722.

101. Федоров, А.В. Исследование железо- и медьжелезосодержвщих катализаторов для процессов глубокого окисления в кипящем слое:дис. ...канд. хим. наук: 02.00.15 / Федоров Александр Викторович. — Новосибирск, 2018. — 123 с.

102. Royer, S., Duprez, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // ChemCatChem -2011 - V.3(1) - P.24-65.

103. Liang, C.-J., Fang, J.-W. Predicting the kinetics of catalytic oxidation of multicomponent organic waste gases // Chem. Eng. Sci. — 2016. — V. 144 — P. 101-107.

104. Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M. Total oxidation of carbon-monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts // J. Catal. — 1995. — V. 153 (2). — P. 317-332.

105. Sedmak, G., Hočevar, S., Levec, J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst // J. Catal. — 2003. — V. 213 (2). — P. 135-150.

106. Caputo, T., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. Kinetics of the preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ catalysts in H₂-rich gases // Ind. Eng. Chem. Res. -2007. -V. 46 (21). -P. 6793-6800.

107. Jia, A.-P., Hu, G.-S., Meng, L., Xie, Y.-L., Lu, J.-Q., Luo, M.-F. CO oxidation over CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2- δ} and Ce_{1-x}Cu_xO_{2- δ} catalysts: Synergetic effects and kinetic study // J. Catal. — 2012. — V. 289 — P. 199-209.

108. Vannice, M.A. An analysis of the Mars-van Krevelen rate expression // Catal. Today — 2007. — V. 123 (1). — P. 18-22.

109. Hertl, W., Farrauto, R.J. Mechanism of carbon monoxide and hydrocarbon oxidation on copper chromite // J. Catal. — 1973. — V. 29 (2). — P. 352-360.

110. Bulavchenko, O.A., Vinokurov, Z.S., Afonasenko, T.N., Tsyrul'nikov, P.G., Tsybulya, S.V., Saraev, A.A., Kaichev, V.V. Reduction of mixed Mn–Zr oxides: *In situ* XPS and XRD studies // Dalton Trans. — 2015. — V. 44 (35). — P. 15499-15507.

111. Bulavchenko, O.A., Venediktova, O.S., Afonasenko, T.N., Tsyrul'nikov, P.G., Saraev, A.A., Kaichev, V.V., Tsybulya, S.V. Nonstoichiometric oxygen in Mn–Ga–o spinels: Reduction features of the oxides and their catalytic activity // RSC Adv. — 2018. — V. 8 (21). — P. 11598-11607.

112. Knop-Gericke, A. X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes / A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, [и др.] — Amsterdam: Elsevier, 2009. — 213-272 p.

113. Bragg, W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal // Proc.
Camb. Philos. Soc. — 1913. — V. 17 — P. 43-57.

114. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений
 / М.А. Порай-Кошиц — М.: Высш. школа, 1989. — 192 с.

115. Сих, М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М.П. Сих, Д. Бриггс, Д.К. Ривьер, [и др.] — М.: Мир, 1987. — 600 с.

116. Мазалов, Л.Н. Рентгеновские спектры / Л.Н. Мазалов — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. — 328 с.

117. Немошкаленко, В.В. Электронная спектроскопия кристаллов / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин — Киев: Наук. Думка, 1983. — 288 с.

118. Yeh, J.J., Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 < z < 103 // At. Data Nucl. Data Tables — 1985. — V. 32 (1). — P. 1-115.

119. Scofield, J.H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. — 1976. — V. 8 (2). — P. 129-137.

120. Wagner, C.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, [и др.] — Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1978. — 190 p.

121. Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for in-situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions // Top. Catal. — 2005. - V. 32 (1). — P. 3-15.

122. Fricke, H. The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium // Phys. Rev. — 1920. — V. 16 (3). — P. 202-215.

123. Hertz, G. Über die absorptionsgrenzen in der *L*-serie // Zeitschrift für Physik —
1920. — V. 3 (1). — P. 19-25.

124. Kossel, W. Zum bau der röntgenspektren // Zeitschrift für Physik — 1920. — V.
1 (1). — P. 119-134.

125. Kronig, R.d.L. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren // Zeitschrift für Physik — 1931. — V. 70 (5). — P. 317-323.

126. Kronig, R.d.L. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren. II
// Zeitschrift für Physik — 1932. — V. 75 (3). — P. 191-210.

127. Sayers, D.E., Stern, E.A., Lytle, F.W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray — absorption fine structure // Phys. Rev. Lett. — 1971. — V. 27 (18). — P. 1204-1207.

128. Ankudinov, A.L., Ravel, B., Rehr, J.J., Conradson, S.D. Real-space multiplescattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure // Phys. Rev. B — 1998. — V. 58 (12). — P. 7565-7576. 129. Sainctavit, P. Multiple scattering theory applied to X-ray absorption near-edge structure / P. Sainctavit, D. Cabaret, V. Briois // Neutron and X-ray spectroscopy — Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. — P. 67-101.

130. Jones, R.G. X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES / R.G. Jones — New York: John Wiley and Sons, 1988. — 673 p.

131. Koningsberger, D.C., Mojet, B.L., van Dorssen, G.E., Ramaker, D.E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis // Top. Catal. — 2000. — V. 10 (3). — P. 143-155.

132. Stern, E.A. Basic principles and applications of EXAFS, handbook of synchrotron radiation / E.A. Stern, S.M. Heald — New York: North-Holland, 1983. — 995 p.

133. Teo, B.K. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy /
B.K. Teo // EXAFS: Basic principles and data analysis — Berlin: Springer Berlin Heidelberg,
1986. — Ch. 2. — P. 21-33.

134. Stöhr, J. NEXAFS spectroscopy / J. Stöhr — Berlin: Springer, 1992. — 415 p.

135. Ravel, B., Newville, M. Athena, artemis, hephaestus: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using ifeffit // J. Synchrotron Rad. — 2005. — V. 12 (4). — P. 537-541.

136. Fujikawa, T., Miyanaga, T. Quantum statistical approach to Debye-Waller factors in EXAFS, EELS and ARXPS. I. Anharmonic contribution in plane-wave approximation // J. Phys. Soc. Jpn. — 1993. — V. 62 (11). — P. 4108-4122.

137. Малахов, В.В. Дифференцирующее растворение – химический метод фазового анализа / В.В. Малахов // Журн. аналит. химии — 1989. — Т. 44. — №. 7 — С. 1177-1190.

138. Escribano, V.S., Amores, J.M.G., Finocchio, E., Daturi, M., Busca, G. Characterization of α -(Fe,Al)₂ O₃ solid-solution powders // J. Mater. Chem. — 1995. — V. 5 (11). — P. 1943-1951.

139. Shirley, D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Phys. Rev. B — 1972. — V. 5 (12). — P. 4709-4714.

140. Fairley, N., CasaXPS: Processing software for XPS, AES, SIMS and more. [Электронный ресурс]. — URL: <u>http://www.casaxps.com</u>. 141. Newville, M. EXAFS analysis using feff and feffit // J. Synchrotron Rad. — 2001. - V. 8 (2). - P. 96-100.

142. Aksenov, V.L., Koval'chuk, M.V., Kuz'min, A.Y., Purans, Y., Tyutyunnikov, S.I. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review // Crystallogr. Rep. — 2006. — V. 51 (6). — P. 908-935.

143. Bearden, J.A., Burr, A.F. Reevaluation of X-ray atomic energy levels // Rev. Mod. Phys. — 1967. — V. 39 (1). — P. 125-142.

144. Rehr, J.J., Mustre de Leon, J., Zabinsky, S.I., Albers, R.C. Theoretical x-ray absorption fine structure standards // JACS — 1991. — V. 113 (14). — P. 5135-5140.

145. Kremneva, A.M., Fedorov, A.V., Bulavchenko, O.A., Knyazev, Y.V., Saraev, A.A., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. Effect of calcination temperature on activity of Fe_2O_3 -Al₂O₃ nanocomposite catalysts in CO oxidation // Catal. Lett. — 2020. — V. 150 (12). — P. 3377-3385.

146. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A — 1976. — V. 32 (5). — P. 751-767.

147. Bulavchenko, O.A., Pochtar', A.A., Gerasimov, E.Y., Fedorov, A.V., Chesalov,
Y.A., Saraev, A.A., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. Chemical and texture promoters in Cu-FeAl oxide nanocomposite catalysts for combustion of solid fuel gasification products // Appl.
Catal. A — 2020. — V. 590 — P. 117364.

148. Burgina, E.B., Kustova, G.N., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Litvak, G.S., Isupova, L.A., Sadykov, V.A. Structure of the metastable modification of iron(III) oxide // J. Struct. Chem. -2000 - V.41(3) - P.396-402.

149. Burgina, E.B., Kustova, G.N., Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Sadykov, V.A. Investigation of the structure of protohematite — metastable phase of ferrum (III) oxide // J. Mol. Catal. A: Chem. -2000. - V. 158 (1). - P. 257-261.

150. Bragg, W.H., Bragg, W.L. The reflection of X-rays by crystals // Proc. R. Soc. London, Ser. A — 1913. — V. 88 — P. 428-438.

151. Sadykov, V.A., Tikhov, S.F., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Veniaminov, S.A., Kolomiichuk, V.N., Bulgakov, N.N., Isupova, L.A., Paukshtis, E.A., Zaikovskii, V.I., Kustova, G.N., Burgina, L.B. Structural sensitivity of the oxidation reactions catalyzed by

dispersed transition metal oxides: Role of defect structure // Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier, 1997. — P. 1155-1164.

152. Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C., Gautier-Soyer, M. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium // Appl. Surf. Sci. — 2000. — V. 165 (4). — P. 288-302.

153. Kim, W.B., Lee, J.S. Quantitative XANES analysis of cuprous dibromide complex formed in the oxidative carbonylation of phenols // J. Phys. Chem. B -2003. -V. 107 (35). -P. 9195-9202.

154. Zhu, M., Wachs, I.E. Iron-based catalysts for the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction: A review // ACS Catal. — 2016. — V. 6 (2). — P. 722-732.

155. Cao, J.-L., Wang, Y., Yu, X.-L., Wang, S.-R., Wu, S.-H., Yuan, Z.-Y. Mesoporous CuO– Fe_2O_3 composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation // Appl. Catal. B — 2008. — V. 79 (1). — P. 26-34.

156. Amini, E., Rezaei, M., Sadeghinia, M. Low temperature CO oxidation over mesoporous $CuFe_2O_4$ nanopowders synthesized by a novel sol-gel method // Chinese J. Catal. - 2013. - V. 34 (9). - P. 1762-1767.

157. Chen, H., Zheng, Z., Chen, Z., Bi, X.T. Reduction of hematite (Fe_2O_3) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: A multistep kinetics study // Powder Technol. — 2017. — V. 316 — P. 410-420.

158. Kosugi, N., Yokoyama, T., Asakura, K., Kuroda, H. Polarized Cu K-edge XANES of square planar $\text{CuCl}_4^{2^-}$ ion. Experimental and theoretical evidence for shake-down phenomena // Chem. Phys. — 1984. — V. 91 (2). — P. 249-256.

159. Hoffmann, D.P., Houalla, M., Proctor, A., Fay, M.J., Hercules, D.M. Quantitative characterization of Fe/Al_2O_3 catalysts. Part I: Oxidic precursors // Appl. Spectrosc. — 1992. — V. 46 (2). — P. 208-218.

160. Chambaere, D., Govaert, A., de Sitter, J., de Grave, E. A Mössbauer investigation of the quadrupole splitting in β -FeOOH // Solid State Commun. — 1978. — V. 26 (10). — P. 657-659.

161. Kuzmann, E., Nagy, S., Vértes, A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples // Pure Appl. Chem. -2003 - V.75 (6). -P.801-858.

162. Bulavchenko, O.A., Vinokurov, Z.S., Saraev, A.A., Tsapina, A.M., Trigub, A.L., Gerasimov, E.Y., Gladky, A.Y., Fedorov, A.V., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. The influence of Cu and Al additives on reduction of iron(III) oxide: *In situ* XRD and XANES study // Inorg. Chem. — 2019. — V. 58 (8). — P. 4842-4850.

163. Luo, M.-F., Fang, P., He, M., Xie, Y.-L. *In situ* XRD, raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // J. Mol. Catal. A: Chem. -2005. - V. 239 (1). - P. 243-248.

164. Águila, G., Gracia, F., Cortés, J., Araya, P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts // Appl. Catal. B — 2008. — V. 77 (3). — P. 325-338.

165. Svintsitskiy, D.A., Kardash, T.Y., Stonkus, O.A., Slavinskaya, E.M., Stadnichenko, A.I., Koscheev, S.V., Chupakhin, A.P., Boronin, A.I. *In situ* XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders // J. Phys. Chem. C — 2013. — V. 117 (28). — P. 14588-14599.

166. McIntyre, N.S., Cook, M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper // Anal. Chem. — 1975. — V. 47 (13). — P. 2208-2213.

167. Svintsitskiy, D.A., Chupakhin, A.P., Slavinskaya, E.M., Stonkus, O.A., Stadnichenko, A.I., Koscheev, S.V., Boronin, A.I. Study of cupric oxide nanopowders as efficient catalysts for low-temperature CO oxidation // J. Mol. Catal. A: Chem. — 2013. — V. 368-369 — P. 95-106.

168. Svintsitskiy, D.A., Slavinskaya, E.M., Kardash, T.Y., Avdeev, V.I., Senkovskiy, B.V., Koscheev, S.V., Boronin, A.I. Low-temperature catalytic CO oxidation over mixed silver–copper oxide $Ag_2Cu_2O_3$ // Appl. Catal. A — 2016. — V. 510 — P. 64-73.

169. Wöllner, A., Lange, F., Schmelz, H., Knözinger, H. Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia // Appl. Catal. A — 1993. — V. 94 (2). — P. 181-203.

170. Bair, R.A., Goddard, W.A. *Ab initio* studies of the X-ray absorption edge in copper complexes. I. Atomic Cu^{2+} and $Cu(II)Cl_2$ // Phys. Rev. B — 1980. — V. 22 (6). — P. 2767-2776.

171. Hahn, J.E., Scott, R.A., Hodgson, K.O., Doniach, S., Desjardins, S.R., Solomon, E.I. Observation of an electric quadrupole transition in the X-ray absorption spectrum of a Cu(II) complex // Chem. Phys. Lett. — 1982. — V. 88 (6). — P. 595-598.

172. Shimizu, K.-i., Maeshima, H., Yoshida, H., Satsuma, A., Hattori, T. Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds // PCCP -2001. - V.3 (5). -P.862-866.

173. Krishnan, V., Selvan, R.K., Augustin, C.O., Gedanken, A., Bertagnolli, H. EXAFS and XANES investigations of $CuFe_2O_4$ nanoparticles and $CuFe_2O_4$ - MO_2 (M = Sn, Ce) nanocomposites // J. Phys. Chem. C — 2007. — V. 111 (45). — P. 16724-16733.

174. Caddeo, F., Loche, D., Casula, M.F., Corrias, A. Evidence of a cubic iron sublattice in t-CuFe₂O₄ demonstrated by X-ray absorption fine structure // Sci. Rep. — 2018. — V. 8 (1). — P. 797.

175. Nedkov, I., Vandenberghe, R.E., Marinova, T., Thailhades, P., Merodiiska, T., Avramova, I. Magnetic structure and collective jahn-teller distortions in nanostructured particles of $CuFe_2O_4$ // Appl. Surf. Sci. — 2006. — V. 253 (5). — P. 2589-2596.

176. Saraev, A.A., Tsapina, A.M., Fedorov, A.V., Trigub, A.L., Bulavchenko, O.A., Vinokurov, Z.S., Zubavichus, Y.V., Kaichev, V.V. Cufeal-composite catalysts of oxidation of gasification products of solid fuels: In situ xas and XRD study // Radiat. Phys. Chem. — 2020.
— V. 175 — P. 108071.

177. Pertsin, A.J., Pashunin, Y.M. Differential charging in XPS studies of polymer/metal interfaces // Appl. Surf. Sci. — 1990. — V. 44 (3). — P. 171-178.

178. Suzer, S. Differential charging in X-ray photoelectron spectroscopy: A nuisance or a useful tool? // Anal. Chem. — 2003. — V. 75 (24). — P. 7026-7029.

179. Moretti, G. Auger parameter and wagner plot in the characterization of chemical states: Initial and final state effects // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. — 1995. — V. 76 — P. 365-370.

180. Strohmeier, B.R., Levden, D.E., Field, R.S., Hercules, D.M. Surface spectroscopic characterization of $CuAl_2O_3$ catalysts // J. Catal. — 1985. — V. 94 (2). — P. 514-530.

181. Poulston, S., Parlett, P.M., Stone, P., Bowker, M. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES // Surf. Interface Anal. — 1996. — V. 24 (12). — P. 811-820.

182. Batista, J., Pintar, A., Mandrino, D., Jenko, M., Martin, V. XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts // Appl. Catal. A — 2001. — V. 206 (1). — P. 113-124.

183. Richter, M., Fait, M.J.G., Eckelt, R., Schneider, M., Radnik, J., Heidemann, D., Fricke, R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cuprecipitated zeolite Y at normal pressure // J. Catal. — 2007. — V. 245 (1). — P. 11-24.

184. Kaichev, V.V., Chesalov, Y.A., Saraev, A.A., Klyushin, A.Y., Knop-Gericke, A., Andrushkevich, T.V., Bukhtiyarov, V.I. Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V_2O_5/TiO_2 catalysts // J. Catal. — 2016. — V. 338 — P. 82-93.

185. Kaichev, V.V., Popova, G.Y., Chesalov, Y.A., Saraev, A.A., Zemlyanov, D.Y., Beloshapkin, S.A., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Andrushkevich, T.V., Bukhtiyarov, V.I. Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V_2O_5/TiO_2 catalyst // J. Catal. — 2014. — V. 311 — P. 59-70.

186. Piquer, C., Laguna-Marco, M.A., Roca, A.G., Boada, R., Guglieri, C., Chaboy, J.
Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study of nanosized nominal magnetite // J. Phys.
Chem. C — 2014. — V. 118 (2). — P. 1332-1346.

187. Okube, M., Oshiumi, T., Nagase, T., Miyawaki, R., Yoshiasa, A., Sasaki, S., Sugiyama, K. Site occupancy of Fe^{2+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} in titanomagnetite determined by valencedifference contrast in synchrotron X-ray resonant scattering // J. Synchrotron Rad. — 2018. — V. 25 (6). — P. 1694-1702.

188. Ma, J., Jin, G., Gao, J., Li, Y., Dong, L., Huang, M., Huang, Q., Li, B. Catalytic effect of two-phase intergrowth and coexistence CuO-CeO₂ // J. Mater. Chem. A -2015. - V. 3 (48). - P. 24358-24370.

Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН за предоставление катализаторов и за помощь в проведении экспериментов к.х.н. Федорову А.В., к.ф.-м.н. Сараеву А.А., Селивановой А.В., к.х.н. Булавченко О.А., Винокурову З.С., к.х.н. Одеговой Г.В., к.х.н. Почтарь А.А., д.ф.-м.н. Зубавичусу Я.В. и к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю., сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. Тригубу А.Л. и к.х.н. Храмову Е.В., сотруднику Института Физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Князеву Ю.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.